ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1891.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, PASTEUR, FRIEDEL,
BECQUEREL, MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME XXIII.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1891

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR LES CONDUCTIBILITÉS ÉLECTRIQUES DES ACIDES ORGANIQUES ET DE LEURS SELS;

Par M. D. BERTHELOT.

PREMIÈRE PARTIE.

NOTIONS GÉNÉRALES.

INTRODUCTION : OBJET ET DIVISION DU TRAVAIL.

L'étude de la constitution des composés dissous et de leurs équilibres réclame l'emploi de méthodes fondées sur la détermination des propriétés physiques des systèmes. Telles sont en particulier les méthodes de la Thermochimie; mais les mesures sur lesquelles elles reposent cessent d'être applicables dans des liqueurs extrêmement étendues, et il y a un grand intérêt à en contrôler et à en compléter les conclusions par d'autres méthodes, fondées sur des principes différents. La mesure des conductibilités électriques est la plus importante peut-être de ces méthodes.

De nombreux Mémoires ont été publiés depuis quelques années, tant en France qu'à l'étranger, sur les conductibilités des électrolytes; mais l'idée d'employer ces mesures à l'étude des réactions chimiques est toute récente. M. Bouty

a proposé, comme conséquence de ses recherches sur les mélanges des sels dissous, l'application de l'électromètre aux problèmes de Mécanique chimique ([1]) et fondé par là la méthode générale sur laquelle je me suis appuyé. M. Chroustchoff a étudié par cette méthode les sels acides, les déplacements réciproques des acides et les doubles décompositions dans un certain nombre de cas ([2]). Antérieurement à ces diverses recherches, M. Foussereau avait montré comment, dans le cas des réactions lentes, la variation de résistance permet de suivre l'altération progressive de la liqueur ([3]).

Je me suis proposé d'appliquer la méthode des conductibilités à l'étude de la neutralisation des principaux acides organiques.

Je rappellerai d'abord brièvement les travaux antérieurs relatifs aux substances organiques, en renvoyant pour les substances minérales aux Mémoires de MM. Kohlrausch et Bouty, où se trouve l'historique de la question.

M. Kohlrausch a donné quelques mesures sur les solutions concentrées des acides acétique et tartrique ([4]) (la solution la plus diluée qu'il ait examinée était à $\frac{3}{10}$), ainsi que des acétates de soude et de potasse ([5]). M. Bouty a mesuré plus tard ([6]) à des dilutions beaucoup plus grandes, variant de $\frac{1}{200}$ à $\frac{1}{4000}$, les résistances des acides acétique, benzoïque, salicylique, picrique, succinique, oxalique, malique, tartrique et citrique, ainsi que celles de divers sels de ces acides. Ces recherches ont montré que, tandis que les sels organiques ont des conductibilités tout à fait com-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIV, p. 74.

([2]) *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 1003, 1100 et 1161; et 8e *Réunion des naturalistes russes*; 1889.

([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XI, p. 383; t. XII, p. 393 et 553.

([4]) *Pogg. Ann.*, t. CLXIX, p. 263.

([5]) *Wied. Ann.*, t. VI, p. 18.

([6]) *Ann. de Chim et de Phys.*, 6e série, t. III.

parables à celles des sels minéraux, presque tous les acides organiques ont des conductibilités moléculaires inférieures à celles des acides minéraux : conductibilités qui, pour chaque acide en solution diluée, augmentent rapidement avec la dilution et qui, quand on passe d'un acide à l'autre, varient dans des limites très étendues.

M. Ostwald a publié, depuis, des mesures de conductibilités sur un grand nombre d'acides organiques. Il a cherché la loi de variation de leur conductibilité avec la dilution qu'il a représentée successivement par la formule $\frac{\mu^2}{v} = \text{const.}$ (¹), et depuis (²) par $\frac{m^2}{(1-m)v} = k$ (ces notations sont expliquées plus loin), et comparé dans les diverses séries organiques les valeurs de cette constante k à laquelle il attribue un rôle tout particulier dans sa théorie de l'affinité.

Le but du présent travail est différent de celui des études précédentes. Je ne me suis pas proposé d'étudier le plus grand nombre possible de corps pour comparer leurs conductibilités, mais bien de traiter dans un certain nombre de cas typiques des problèmes généraux de Mécanique chimique qui n'ont pas été abordés dans les études antérieures : tels que la formation des sels neutres, acides et basiques pour les acides monobasiques et polybasiques, la dissociation ou la recomposition progressive de ces composés sous l'action d'un excès d'eau, d'acide ou de base, l'influence des fonctions différentes (alcool, phénol, alcali) jointes à la fonction acide, etc. Tandis que les travaux

---

(¹) *Journal für prakt. Chem.*, t. XXX, p. 225; t. XXXI, p. 433; t. XXXII, p. 300.

(²) *Zeitschrift für physik. Chem.*, t. III, p. 170. Deux autres Mémoires analogues de moindre étendue, de MM. Bethmann et Bader, ont paru depuis (t. V, p. 385, et t. VI, p. 289). Enfin, on peut citer encore les mesures de M. Walden sur les sels de magnésie (t. I, p. 529) et de M. Ostwald sur les sels de soude, principalement (t. I, p. 99, et t. II, p. 840) de quelques acides organiques.

cités plus haut portent sur les conductibilités des électrolytes isolés, il s'agit surtout ici des équilibres entre plusieurs électrolytes en présence, c'est-à-dire de l'étude générale du phénomène de la neutralisation par les méthodes de conductibilité électrique.

Dans cette vue, j'ai examiné trente et un acides organiques choisis à dessein, ainsi que leurs sels de potasse. J'ai procédé au moyen de l'électromètre capillaire par la méthode électrométrique, plus sûre que celle des courants alternatifs, d'après l'opinion de plusieurs physiciens.

J'examinerai dans une série de monographies les acides étudiés et leurs sels, en les classant d'après leurs fonctions.

Ce sont d'abord les *acides monobasiques à fonction simple :* savoir, dans la série grasse, les acides *formique* et *acétique;* dans la série aromatique, l'acide *benzoïque.*

Puis les acides *bibasiques à fonction simple,* les premiers termes homologues de la série grasse, savoir : les acides *oxalique, malonique, succinique* et *pyrotartrique;* puis dans la série aromatique l'acide *phtalique* et l'acide *camphorique;* enfin les acides isomères, *fumarique* et *maléique,* d'une part, *itaconique, mésaconique* et *citraconique* d'autre part, acides appartenant au groupe des composés incomplets ou non saturés. On sait que l'isomérie de ces derniers acides a donné lieu à de nombreuses explications dont aucune n'est acceptée d'une manière générale.

Les acides *tribasiques à fonction simple* étudiés sont au nombre de deux : l'acide *tricarballylique* et l'acide *aconitique;* ce dernier est en même temps un composé incomplet.

Enfin vient un acide *hexabasique à fonction simple,* l'acide *mellique* qui appartient à la série aromatique.

J'examine ensuite les corps qui réunissent à la fois la fonction *acide* et la fonction *phénolique.* Le type en est

fourni par les trois acides *oxybenzoïques,* qui offrent les trois cas d'isomérie ortho, méta et para, caractéristiques de la série benzénique.

Je prends alors les *acides à fonction alcoolique :* l'acide *glycolique* (monobasique et monoalcoolique); l'acide *malique* (bibasique et monoalcoolique); les divers acides *tartriques* [actif, neutre (racémique), et inactif] (bibasiques et bialcooliques); l'acide *citrique* (tribasique et monoalcoolique). Les acides tartriques présentent le type complet et intéressant de l'isomérie symétrique.

J'étudie en dernier lieu le groupe des *acides alcalis :* l'acide *amidoacétique*, les trois acides *amidobenzoïques* isomères, ortho, méta et para, enfin l'acide *aspartique*. Ces acides donnent lieu à une discussion spéciale intéressante, car ils fournissent l'exemple paradoxal d'une fonction acide jointe à une fonction alcaline.

Avant d'exposer les résultats particuliers, je rappellerai le principe de la méthode et je décrirai les appareils qui m'ont servi dans mes expériences.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE.

Le principe de la méthode que j'ai employée est le suivant : étant donnés deux électrolytes, on calcule la conductibilité x du mélange dans l'hypothèse où il n'y aurait pas réaction chimique; on mesure ensuite la conductibilité réelle. Toute différence entre ces deux nombres est l'indice d'une réaction.

La manière dont se calcule la conductibilité théorique x nécessite quelques détails; il ne m'a pas paru possible de la présenter sans entrer dans la discussion des théories proposées dans ces dernières années pour expliquer la conductibilité électrique des solutions. Cette discussion présente d'ailleurs un intérêt général au point de vue des théories sur la constitution moléculaire des corps.

Voici les notations que j'emploierai dans les pages suivantes, notations qui sont généralement adoptées par les auteurs des recherches relatives aux conductibilités. Je demande la permission de résumer ces notations et les notions sur lesquelles elles sont fondées.

Étant donnée une solution d'un corps dans l'eau, je désignerai par c sa conductibilité spécifique, par μ_v sa conductibilité moléculaire, c'est-à-dire le quotient de sa conductibilité spécifique par le nombre de molécules contenues dans 1^{lit}, v étant le volume de liqueur dans lequel est dissoute 1 molécule, on a

$$\mu_v = cv.$$

On sait que la conductibilité moléculaire des corps augmente avec la dilution et tend vers une limite μ_∞. Je désignerai par m le rapport $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, rapport qui tend vers l'unité quand la dilution augmente indéfiniment.

La détermination de μ_∞ ne saurait être faite expérimentalement avec rigueur. Cette limite en effet n'est généralement atteinte que dans des liqueurs très diluées. On en approche beaucoup pour la majorité des sels avec des solutions à $\frac{1}{2000}$ ou $\frac{1}{4000}$ équivalent par litre. Pour les acides organiques, on peut en être encore très éloigné avec des liqueurs dix ou vingt fois aussi diluées. Or, si les traces d'impuretés apportées par l'eau distillée ne modifient pas d'une manière appréciable la conductibilité de la plupart des solutions électrolytiques même assez diluées, telles que celles à $\frac{1}{100}$ ou à $\frac{1}{200}$ équivalent par litre, il n'en est plus de même dans des solutions à $\frac{1}{5000}$ ou à $\frac{1}{10000}$. Les mesures faites dans ces conditions sont très incertaines. Le plus simple est de représenter par une formule l'ensemble des expériences précises faites à des dilutions inférieures et de s'en servir pour déterminer le maximum.

Il faut cependant remarquer que l'expérience n'indique pas un accroissement ininterrompu de la conductibilité moléculaire avec la dilution : celle-ci semble en général passer par un maximum, puis diminuer. Cette diminution, peu marquée avec les sels neutres, est bien accusée avec les acides libres ou les bases libres. Il y a là une anomalie qui n'a pas été suffisamment expliquée jusqu'ici. On admet pourtant qu'elle est de nature secondaire et que la conductibilité de tous les corps neutres, acides ou alcalins, doit tendre vers une limite.

Ceci posé, le mode de variation de μ permet de classer les électrolytes en deux groupes.

Dans un premier groupe se rangent les corps bons conducteurs en solutions concentrées ; ce sont les sels, les bases fortes, les acides forts.

Pour tous ces corps, μ varie très peu. De la dilution de $\frac{1}{100}$ à celle de $\frac{1}{1000}$ d'équivalent par litre (autrement dit de $v = 100$ à $v = 1000$), μ n'augmente pas de la dixième partie de sa valeur.

La loi de variation est représentée par une formule proposée par M. Kohlrausch et vérifiée dans un grand nombre de cas et dans des limites très étendues par M. Bouty. Cette formule, avec les notations précédentes, prend la forme

$$v = \frac{1}{k}\left(\frac{m}{1 - m}\right)^3,$$

k étant une constante caractéristique du corps étudié.

Les conductibilités moléculaires des sels neutres sont d'ailleurs non seulement du même ordre de grandeur, mais encore relativement voisines les unes des autres. D'un sel à l'autre, pour une même dilution, leur rapport varie seulement entre 1 et 2. Leurs limites sont encore plus rapprochées. Un grand nombre de sels, que M. Bouty désigne sous le nom de *sels normaux*, semblent même tendre vers une limite commune.

Les bases fortes ont des conductibilités environ deux fois aussi considérables que celles des sels neutres, et les acides forts des conductibilités environ trois fois aussi considérables.

Les acides faibles, qui comprennent presque tous les acides organiques, et les bases faibles (ammoniaque et ammoniaques composées par exemple) forment un second groupe. En solutions concentrées, ces corps conduisent plus mal que les sels neutres; en solutions diluées, ils conduisent mieux. Dans les solutions concentrées, μ peut être 10, 20, 50 fois plus grand pour un de ces corps que pour un autre; mais, dans les solutions très diluées, les valeurs de μ se rapprochent de plus en plus. Pour tous ces corps, la conductibilité μ varie très rapidement. Quand on passe de $v = 100$ à $v = 1000$, μ varie de trois à quatre fois sa valeur. La loi de variation est représentée par une formule déduite de considérations théoriques dues à M. Arrhenius, mais qui ne s'applique qu'aux acides faibles

$$v = \frac{1}{k} \frac{m^2}{1 - m},$$

k étant une constante caractéristique de chaque acide.

Considérons maintenant une première solution de v_1 litres contenant en tout n_1 molécules d'un corps A; soit c_1 sa conductibilité spécifique, soient v_2, n_2, c_2 les quantités correspondantes relatives à un second corps B. Mélangeons ces deux solutions. Quelle sera la conductibilité du mélange?

Une première hypothèse se présente : elle consiste à calculer cette conductibilité par une loi analogue à celle qui sert à calculer la pression d'un mélange gazeux : chacun des corps A et B se dissoudrait dans la totalité de l'eau employée et la conductibilité finale serait la somme des deux conductibilités partielles ainsi calculées.

Cette hypothèse est contraire à l'expérience ; il suffit de

remarquer que, en supposant A et B identiques, elle conduirait à supposer que la conductibilité moléculaire d'un corps est indépendante de la dilution.

Une seconde hypothèse consiste à supposer les corps A et B dissous dans la quantité d'eau qu'ils occupaient avant le mélange, à additionner leurs conductibilités et à rapporter la somme à l'unité de volume

$$(1) \qquad x = \frac{v_1 c_1 + v_2 c_2}{v_1 + v_2} = \frac{n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2}{v_1 + v_2}.$$

L'expérience montre que cette formule est applicable aux sels normaux de même concentration. C'est ainsi que la conductibilité de mélanges binaires ou ternaires de chlorure de potassium, d'azotate de plomb ou de potasse, de sulfate de potasse, de cuivre, de zinc, etc., est égale à la moyenne des conductibilités des mélanges séparés (1).

Mais si l'on considère des sels normaux de concentration différente, ou plus généralement des sels ou des électrolytes quelconques sans action chimique les uns sur les autres, la formule (1) n'est plus applicable.

Pour faire le calcul, il est nécessaire de savoir comment les conductibilités de A et de B varient avec la dilution. On ramène ce cas au précédent en supposant A et B dissous dans des volumes choisis d'après une règle qui sera donnée plus loin v'_1 et v'_2, dont la somme soit toujours égale à $v_1 + v_2$.

Alors n_1 molécules de A étant dissoutes, non plus dans v_1, mais dans v'_1, la conductibilité moléculaire correspondante sera non plus μ_1, mais μ'_1. De même, au volume v'_2 de B correspondra μ'_2, et l'on aura

$$(2) \qquad x' = \frac{n_1 \mu'_1 + n_2 \mu'_2}{v_1 + v_2}.$$

(1) Bouty, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XIV, p. 61.

Tout revient à calculer μ'_1 et μ'_2, ou, ce qui revient au même, v'_1 et v'_2. Mais, avant de voir d'après quelle règle ce calcul peut se faire, cherchons dans quel cas la valeur x' de la formule (2) coïncide avec la valeur x de la formule (1).

Supposons, pour préciser les idées,

$$v'_1 > v_1,$$

alors

$$\mu'_1 > \mu_1,$$

et

$$v'_2 < v_2, \quad \mu'_2 < \mu_2.$$

L'un des sels étant plus dilué, sa conductibilité moléculaire croît; l'autre étant plus concentré, sa conductibilité moléculaire diminue.

Pour que l'on ait $x = x'$, il faut et il suffit que

$$n_1(\mu'_1 - \mu_1) = n_2(\mu_2 - \mu'_2),$$

c'est-à-dire que l'accroissement de conductibilité dû à la dilution d'un des électrolytes soit égal à la diminution de conductibilité dû à la concentration de l'autre.

Cette égalité sera remplie d'une manière presque exacte dans un cas très général : celui où les conductibilités moléculaires varient peu; c'est-à-dire pour tous les mélanges d'électrolytes bons conducteurs ou électrolytes du premier groupe (sels, acides forts, bases fortes) en dissolution suffisamment étendue. L'emploi de la formule (1) sera, dans ce cas, parfaitement légitime : les deux variations $n_1(\mu'_1 - \mu_1)$ et $n_2(\mu_2 - \mu'_2)$ sont petites et de plus tendent à se compenser. Un exemple numérique donné plus loin, page 29, rendra la chose évidente.

Si les électrolytes mélangés sont bons conducteurs, mais concentrés, l'écart entre x et x', tout en restant faible (3 à 4 pour 100), est cependant accessible à l'expérience. Pour calculer x' avec rigueur il est nécessaire de

déterminer les volumes v'_1 et v'_2, ou, si l'on préfère, μ'_1 et μ'_2.

M. Bouty calcule ces quantités par une extension de la règle relative aux sels normaux. Les sels normaux, dit-il, ayant même conductibilité limite, contiennent le même nombre de molécules électrolytiques. Les sels anormaux, les acides, les bases, au contraire, contiennent un nombre différent de molécules électrolytiques qui s'obtient en prenant le rapport de leur conductibilité limite à celle d'un sel normal tel que le chlorure de potassium. Quelle est la condition nécessaire pour appliquer la formule (1)? *C'est que les deux solutions contiennent le même nombre de molécules électrolytiques par litre.* Cette condition, jointe à la relation

$$v'_1 + v'_2 = v_1 + v_2,$$

donne immédiatement v'_1 et v'_2.

Les différences $x' - x$ ainsi calculées dans le cas des bons conducteurs moyennement ou fortement concentrés sont conformes à celles qu'indique l'expérience. Mais le procédé adopté pour évaluer le nombre de molécules électrolytiques ne s'applique guère qu'aux électrolytes de la première catégorie, les seuls, d'ailleurs, qu'ait eus en vue M. Bouty. Ce procédé exige, en effet, — ainsi que l'auteur a eu soin de le spécifier, — que, si une molécule d'un corps quelconque en dissolution très étendue correspond à plusieurs molécules d'un sel neutre, cette égalité subsiste pour les dissolutions moins étendues. Or cette condition n'est plus remplie si, par exemple, l'un des deux électrolytes est un sel, et le second un acide organique : car ce dernier, meilleur conducteur que le sel en dissolution étendue, est moins bon conducteur en dissolution concentrée.

M. Arrhenius a donné, pour calculer v'_1 et v'_2, une règle qui repose sur une idée analogue à celle de M. Bouty. Ce

dernier physicien associe l'idée de conductibilité à celle de molécules électrolytiques et explique la variation de conductibilité moléculaire par la variation du nombre de ces molécules : un nombre croissant de molécules complexes telles que I^2J^2 étant dissociées par la dilution en molécules simples IJ. M. Arrhenius rattache l'idée de conductibilité à celle des ions, c'est-à-dire des éléments électropositifs et électronégatifs dans lesquels un électrolyte est décomposé par le courant, et explique la variation de la conductibilité moléculaire par la variation du nombre des ions : tout électrolyte, selon lui, est dissocié par l'eau en un nombre d'ions qui croît avec la dilution. Ceci posé, M. Arrhenius envisage le mélange de deux électrolytes ayant un ion commun, et détermine les volumes v'_1 et v'_2 de manière que *les deux solutions contiennent le même nombre d'ions dissociés par litre.*

Ce nombre d'ions est d'ailleurs facile à évaluer. Quand la conductibilité moléculaire du corps a atteint sa valeur limite, c'est qu'il est entièrement dissocié en ses ions; si elle n'atteint que la moitié de cette valeur, c'est que la moitié du corps seulement est dissociée. Plus généralement le degré de dissociation m est égal au rapport $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$. Si l'électrolyte est binaire, $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ représente le nombre d'ions d'une espèce fournis par 1 molécule, et $\frac{1}{v}\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ ou $\frac{c}{\mu_\infty}$ le nombre d'ions dissociés par litre. v'_1 et v'_2 devront donc être choisis de manière que

$$\frac{c'_1}{\mu_{1\infty}} = \frac{c'_2}{\mu_{2\infty}}.$$

M. Arrhenius justifie cette proposition par des considérations qu'il paraît nécessaire d'exposer brièvement.

On sait que M. Van t'Hoff a appliqué aux solutions diluées l'équation des gaz parfaits $pv = RT$ (lois de Mariotte, de Gay-Lussac et d'Avogadro), en remplaçant la

pression du gaz par la tension osmotique de la solution. Il en a déduit deux formules, l'une sur les diminutions de tension de vapeur, l'autre sur les abaissements des points de congélation de solutions. Ces formules se trouvant en défaut dans le cas des solutions aqueuses électrolytiques, M. Arrhenius poursuivant l'idée de M. Van t'Hoff, propose d'assimiler les électrolytes à des gaz partiellement dissociés. Selon lui, une solution de chlorure de potassium renferme, à côté d'une faible quantité de sel K Cl, une grande quantité d'ions K et Cl séparés. Même en l'absence de tout courant électrique, elle se compose surtout de chlore libre et de potassium libre. L'idée de la liberté des ions dans les solutions avait déjà été émise autrefois par Clausius sans être acceptée par les chimistes. M. Arrhenius en a tiré les conséquences numériques suivantes.

Soit un gaz qui se dissocie à température constante en deux éléments, désignons par P la masse non décomposée (exprimée en molécules), par p et p' les quantités correspondantes des produits décomposés, par v le volume des gaz, l'équation d'équilibre est

$$\frac{P}{v} = \frac{1}{k}\frac{p}{v}\frac{p'}{v};$$

Appliquons cette loi aux électrolytes binaires : la partie dissociée de 1 molécule est m, la partie non dissociée $1 - m$; les ions positifs et négatifs étant en nombre égal, l'équation précédente devient

$$\frac{m^2}{(1-m)v} = k.$$

C'est l'équation d'équilibre entre les ions et la portion non dissociée de l'électrolyse.

Soient deux électrolytes binaires HA, HB ayant un ion commun. On considère les deux solutions avant et après le mélange, et on leur applique dans ces deux états la formule qui vient d'être démontrée.

On trouve facilement que, pour qu'on puisse les mélanger sans faire varier leur degré de dissociation, il faut qu'elles aient un même nombre d'ions dissociés par unité de volume ([1]). C'est la règle qui a été énoncée plus haut.

De telles solutions ont reçu de M. Arrhenius le nom de *solutions isohydriques*. Elles jouissent de cette propriété que, quand on les mélange, la conductibilité du mélange est la moyenne des conductibilités séparées.

On peut aller plus loin et calculer de la même façon la conductibilité d'un mélange de quatre électrolytes $J_1 j_1$, $J_1 j_2$, $J_2 j_1$, $J_2 j_2$, ayant un ion commun deux à deux. On trouve que, pour pouvoir les mêler sans faire varier leur degré de dissociation, il faut les supposer dissous dans des volumes v_1, v_2, v_3, v_4 choisis de telle sorte que : 1° leur somme soit égale au volume total des quatre solutions primitives ; 2° chacun d'eux renferme un égal nombre d'ions dissociés par litre ; 3° leurs produits soient égaux deux à deux :

$$v_1 v_4 = v_2 v_3.$$

Ce cas répond au partage d'une base entre deux acides.

Telle est dans ses traits essentiels la théorie de la dissociation électrolytique.

L'hypothèse qui lui sert de base est difficilement acceptable. La proposition que les sels, les acides, les bases en dissolution sont décomposés en leurs éléments est contraire à toutes les idées admises en Chimie et notamment aux mesures thermiques de la chaleur de combinaison. Il est vrai qu'une solution de chlorure de potassium, par exemple, peut être décomposée en chlore et en potassium, mais c'est seulement sous l'influence du courant électrique; les produits apparaissent aux pôles et leur mise en liberté absorbe une quantité de chaleur ou d'électricité considérable. Ici, au contraire, on suppose que, préalablement à

([1]) *Zeitschrift für physik, Chem.*, t. II, p. 284.

tout courant, la solution est déjà décomposée en chlore libre et potassium libre. Non seulement les preuves directes tentées pour prouver le fait ont toujours échoué, mais il est impossible de comprendre comment ces éléments pourraient rester ainsi en solution sans se dégager ou réagir sur l'eau et manifester leurs énergies propres.

Cette théorie est donc en contradiction manifeste avec les phénomènes chimiques. Suffit-elle du moins à rendre compte de la conductibilité des électrolytes, ce qui est proprement le but pour lequel elle a été inventée? En aucune façon. Elle ne s'applique qu'à un groupe très spécial : celui des acides faibles. On a vu plus haut que d'après cette théorie la conductibilité moléculaire de tout électrolyte binaire devrait augmenter suivant la loi $\frac{m^2}{(1-m)v} = k$. La vérification de cette formule dans le cas des acides faibles a été présentée comme l'argument le plus décisif en faveur de l'hypothèse de la dissociation. Or il est nécessaire d'observer que la grande majorité des électrolytes échappent à cette loi. Elle ne s'applique en effet ni aux sels en général, ni aux acides forts, ni aux bases fortes ; c'est-à-dire d'une manière générale à aucun des corps bons conducteurs dès les grandes concentrations (électrolytes du premier groupe). Pour le chlorure de potassium, par exemple, on constate, en adoptant les nombres mêmes de M. Kohlrausch, que pour des solutions à

$1, \frac{1}{2}, \frac{1}{10}, \frac{1}{20}, \frac{1}{100}, \frac{1}{1000}$ équivalent par litre,

la fraction $\frac{m^2}{(1-m)v}$ prend les valeurs successives

2,31, 1,41, 0,52, 0,36, 0,15, 0,048.

L'écart est analogue avec les autres sels ou acides minéraux.

Il est d'autant plus nécessaire de mettre ce point en lumière que les promoteurs de la théorie, non seulement

n'ont jamais tenté d'en donner la moindre explication, mais qu'ils le passent généralement sous silence.

Cette diminution des valeurs de $\frac{m^2}{(1-m)v}$ semble en rapport avec la valeur même de la conductibilité de l'électrolyte : elle est très rapide pour les acides minéraux qui sont les meilleurs conducteurs, moins forte pour les acides organiques bons conducteurs, tels que l'acide oxalique; elle se retrouve encore pour un acide, tel que l'acide maléique, dont la conductibilité, deux fois moins forte que celle de l'acide oxalique, est pourtant supérieure à celle de la plupart des autres acides organiques. Pour l'acide maléique, les valeurs de $\frac{m^2}{(1-m)v}$ correspondant aux dilutions

$$\frac{1}{100}, \quad \frac{1}{133,3}, \quad \frac{1}{200}, \quad \frac{1}{1000} \text{ équivalent par litre}$$

sont

$$11,8, \quad 11,5, \quad 11,1, \quad 10,6.$$

La diminution est déjà beaucoup plus lente et laisse en quelque sorte apercevoir la loi. Il y a là une série de transitions qui montrent nettement que, à mesure que le corps devient meilleur conducteur, il s'écarte davantage de la formule.

D'autres observations montrent encore plus visiblement, indépendamment de tout calcul, l'insuffisance de la théorie de la dissociation électrolytique. On connaît des corps pour lesquels la conductibilité moléculaire diminue dans certains intervalles au lieu d'augmenter : ce qui est absolument contraire à l'hypothèse d'une dissociation croissante avec la dilution. Tel est le cas de l'acide sulfurique, dont la conductibilité moléculaire passe par deux maximums. Ces maximums correspondent précisément à l'existence d'hydrates définis [1].

---

(1) *Cf.* KOHLRAUSCH, *Pogg. Ann.*, t. CLI, p. 318, et BOUTY, *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 393.

D'une manière générale d'ailleurs, la formation des hydrates paraît étroitement liée aux phénomènes de la conductibilité. C'est en particulier le cas pour la distinction des acides ou des bases en bons conducteurs (acides forts) et mauvais conducteurs (acides faibles), distinction qui s'accorde si mal avec les formules de la théorie de la dissociation en ions. On sait en effet que les acides forts forment avec l'eau des combinaisons hydratées nombreuses, inégalement stables, plus ou moins dissociées suivant la température, la pression, la dilution de la conductibilité, etc. ([1]). Quant aux acides faibles, la simplicité de la loi de variation moléculaire paraît indiquer qu'ils ne forment chacun qu'une combinaison partielle avec l'eau, déterminée par les masses en présence, comme la combinaison de ces mêmes acides avec les alcools pour former des éthers.

On conçoit également que la conductibilité des acides étant liée à la formation de combinaisons hydratées puisse être prise, jusqu'à un certain degré, comme mesure de l'affinité de ces corps.

La théorie des hydrates conduit donc sur certains points aux mêmes conséquences que celle de la dissociation des ions; mais elle est plus conforme dans son ensemble aux lois générales de la Chimie, et même sur le point spécial qui nous occupe, l'étude des conductibilités, elle ne se heurte pas aux mêmes difficultés que la précédente.

Notons d'ailleurs que les autres apparences que l'on a cherché à relier par la fiction de la dissociation des corps en leurs éléments : abaissement des points de congélation, diminution des tensions de vapeur, etc., trouvent une explication simple dans l'existence des hydrates définis ([2]). Au surplus, il serait assez singulier que, dans des phénomènes qui ne s'observent que sur les solutions aqueuses, l'eau seule ne jouât aucun rôle.

([1]) BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 167.
([2]) BERTHELOT, *Mécanique chimique*, t. II, p. 161, 164, 169.

Il est cependant une idée à retenir de la discussion précédente, c'est celle qui consiste à appliquer aux électrolytes les lois de combinaison et de dissociation des composés d'après les masses en présence. Si ce point de vue est juste, on ne saurait s'étonner, — la Physique offre maints exemples analogues, — que la théorie de la dissociation en ions, malgré son caractère très artificiel, conduise à certaines relations numériques exactes : l'expérience seule permettra de voir dans quelles limites les formules sont vérifiées.

Nous avons dit que la théorie conduit à une formule générale qui devrait convenir à tous les électrolytes binaires $\frac{m^2}{(1-m)v} = k$. La formule se trouve fausse pour la plupart, mais elle s'applique en fait aux acides organiques faibles.

Inversement, en appliquant cette formule à deux électrolytes, on en déduit la condition d'isohydrie $\frac{c_1}{\mu_{1\infty}} = \frac{c_2}{\mu_{2\infty}}$. Il semble que cette formule ne convienne qu'au mélange de deux acides organiques faibles. Les expériences qu'on trouvera plus loin montrent que la conclusion a plus de généralité que la démonstration et qu'elle s'applique aux mélanges d'un acide organique et d'un sel.

PROCÉDÉS DE CALCUL.

La formule $\frac{c_1}{\mu_{1\infty}} = \frac{c_2}{\mu_{2\infty}}$ donne lieu à plusieurs remarques, suivant que l'on considère les mélanges : 1° de deux ou plusieurs sels ; 2° de deux ou plusieurs acides ; 3° d'un acide et d'un sel.

1° Les valeurs limites μ_∞ sont pour tous les sels neutres voisines entre elles (égales à 90 en moyenne) ; l'équation précédente se réduit donc sensiblement à

$$c_1 = c_2,$$

c'est-à-dire que deux solutions ayant même conductibilité jouissent des propriétés des solutions isohydriques.

2° Les valeurs de μ_∞ pour tous les acides organiques sont également voisines et peu différentes de 275. Les acides minéraux ont des valeurs limites un peu plus hautes et égales à 310 environ. La conclusion qui vient d'être donnée pour les sels sera donc encore à peu près exacte ici : c'est le résultat auquel était arrivé M. Arrhenius en 1887, indépendamment de tout calcul théorique, à la suite d'expériences sur les mélanges d'acides (*Wied. Ann.*, t. XXX, p. 51).

3° Mais, si l'on considère le mélange d'un acide et d'un sel, on voit que l'équation est très loin de se réduire à

$$c_1 = c_2.$$

Posons donc d'une manière générale toutes les équations qui déterminent la conductibilité d'un mélange de deux électrolytes binaires ayant un ion commun.

Prenons un volume de la première solution contenant n_1 molécules, un volume de la seconde contenant n_2 molécules, soit V la somme de ces deux volumes. Il s'agit de déterminer les volumes v_1 et v_2 tels que l'équation

$$x = \frac{n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2}{v_1 + v_2}$$

soit applicable.

Ces volumes sont définis par la double relation

$$(1) \qquad \frac{n_1}{v_1} \frac{\mu_1}{\mu_{1\infty}} = \frac{n_2}{v_2} \frac{\mu_2}{\mu_{2\infty}},$$

$$(2) \qquad v_1 + v_2 = V.$$

Ils doivent de plus satisfaire à la loi de variation de con-

ductibilité des électrolytes

$$(3)\qquad \frac{\left(\frac{\mu_1}{\mu_{1_\infty}}\right)^2}{1-\frac{\mu_1}{\mu_\infty}} = k\varphi_1,$$

$$(4)\qquad \frac{\left(\frac{\mu_2}{\mu_{2_\infty}}\right)^2}{1-\frac{\mu_2}{\mu_{2_\infty}}} = k'\varphi_2.$$

n_1, n_2, V étant donnés, k, k', μ_{1_∞}, μ_{2_∞} étant connus par l'étude faite sur les électrolytes, ces quatre équations déterminent φ_1, φ_2, μ_1, μ_2.

Si d'ailleurs l'un ou l'autre des électrolytes appartenait aux corps bons conducteurs, on remplacerait l'une ou l'autre des équations (3) et (4) par une équation telle que

$$\left(\frac{\frac{\mu_1}{\mu_{1_\infty}}}{1-\frac{\mu_1}{\mu_{1_\infty}}}\right)^3 = k\varphi_1.$$

Un tel système d'équations serait très long à résoudre d'une manière générale. Dans la pratique il conviendra de procéder par approximations successives.

Le calcul sera plus ou moins long suivant les cas. Je vais en donner quelques exemples.

Premier exemple. — Soient deux solutions, l'une d'acide acétique, l'autre de potasse, toutes deux à 0,01 équivalent par litre. Prenons 2 parties de la première, 1 partie de la seconde et cherchons la conductibilité du mélange.

Je remarque d'abord que la potasse neutralisant la quantité équivalente d'acide, le mélange contient $\frac{1}{100}$ équivalent d'acétate et $\frac{1}{100}$ équivalent d'acide acétique, dissous dans 3^{lit} de liqueur.

On trouvera plus loin des Tableaux donnant les conductibilités de l'acétate et de l'acide acétique.

Je me borne à donner ci-dessous les valeurs qui serviront dans le calcul suivant.

Acétate de potasse.

v	100	150	200	300	2000	∞
μ	75,4	76,5	77,2	78	83,6	85

Acide acétique $\mu_\infty = 280$.

v	1,90
μ	1,62
c	0,854

Il s'agit de calculer les volumes v_1 et v_2 dans lesquels nous devons supposer dissous $\frac{1}{100}$ équivalent d'acide et $\frac{1}{100}$ équivalent d'acétate, de manière à satisfaire à la double relation

$$v_1 + v_2 = 3^{\text{lit}}, \qquad \frac{c_1}{\mu_{1\infty}} = \frac{c_2}{\mu_{2\infty}}.$$

Supposons, à titre de première approximation, que l'on ait

$$v_1 = 0, \qquad v_2 = 3^{\text{lit}}.$$

La concentration du sel est........ $\frac{1}{3 \times 100}$ équivalent par litre

Sa conductibililé moléculaire est... 78

Sa conductibilité spécifique est.... $\frac{78}{300} = 0,260$

Telle sera, en première approximation, la conductibilité du mélange.

Pour aller plus loin, remarquons que le quotient $\frac{c_2}{\mu_{2\infty}}$ relatif au sel (le nombre d'ions dissociés), est

$$\frac{0,260}{85} = 0,00305,$$

et doit représenter également le quotient correspondant relatif à l'acide : la conductibilité de la solution isohydrique de celui-ci sera donc $c_2 = 0,00305 \times 280 = 0,854$. Je cherche cette valeur dans le Tableau donné plus haut : elle y correspond au volume $1^{\text{lit}},90$ pour 1 équivalent; soit $\frac{1^{\text{lit}},90}{100}$ pour $\frac{1}{100}$ équivalent. La conductibilité moléculaire correspondante est 1,62. J'ai donc comme seconde approximation

$$v_1 = 0^{\text{lit}},019, \qquad v_2 = 1^{\text{lit}},981,$$
$$\mu_1 = 1,62, \qquad \mu_2 = 78,0,$$

et la conductibilité du mélange est

$$\frac{1}{3}\left(78 \times \frac{1}{100} + 1,62 \times \frac{1}{100}\right) = 0,265.$$

Une troisième approximation donnerait le même nombre, c'est-à-dire un nombre qui différerait du précédent d'une quantité inférieure à une unité du dernier ordre.

Dans l'exemple précédent, l'approximation est très rapide, ce qui tient à la grande inégalité de v_1 et de v_2. Le calcul sera plus lent si les valeurs de v_1 et v_2 sont voisines.

Deuxième exemple. — Soient, par exemple, deux solutions d'acide salicylique et de potasse à 0,01 équivalent par litre. Prenons 8,5 parties de la première, 1,5 parties de la seconde et proposons-nous de calculer la conductibilité du mélange.

L'alcali neutralisant la quantité équivalente d'acide, le problème revient à calculer la conductibilité $\frac{7}{100}$ équivalent d'acide salicylique et de $\frac{1,5}{100}$ équivalent de salicylate neutre dissous dans 10^{lit} de liqueur.

Les valeurs des conductibilités spécifiques et moléculaires de ces corps sont données par les Tableaux suivants :

Salicylate neutre.

v.......	200	300	2000	∞
μ.....	73,4	74,6	80,4	82

Acide salicylique $\mu_\infty = 276$.

v	75	76,55	82,4	84,1	90
m	0,240	0,242	0,250	0,252	0,260
μ	66,24	66,79	69,00	69,55	71,76
c	0,883	0,872	0,837	0,828	0,797

Je prends deux valeurs arbitraires de v_1 et v_2 satisfaisant à la relation $v_1 + v_2 = 10^{\text{lit}}$:

$$v_1 = 6^{\text{lit}}, \qquad v_2 = 4^{\text{lit}}.$$

Sa concentration de l'acide est...... $\frac{7}{6 \times 100}$ ou $\frac{1}{85,7}$

La conductibilité moléculaire d'après le Tableau précédent .... 70 environ

Sa conductibilité spécifique......... $\frac{70}{85,7}$ ou 0,814

Le nombre d'ions dissociés...... .. $\frac{0,814}{276} = 0,00290$

De même :

La concentration du sel est......... $\frac{1,5}{4 \times 100}$ ou $\frac{1}{266}$

Sa conductibilité moléculaire....... 74,3

Sa conductibilité spécifique......... $\frac{74,3}{266}$

Le nombre d'ions dissociés.......... $\frac{74,3}{266 \times 82} = 0,00340$

La conductibilité du mélange serait égale à

$$\frac{1}{10}\left(70,0 \times \frac{7}{100} + 74,3 \times \frac{1,5}{100}\right) = 0,601;$$

mais les valeurs $v_1 = 6$, $v_2 = 4$ ne satisfont pas à la condition d'isohydrie $\frac{c_1}{\mu_{1\infty}} = \frac{c_2}{\mu_{2\infty}}$.

Ces quotients au lieu d'être égaux ont les valeurs 0,00290, 0,00340. Il faut concentrer l'acide et diluer le sel jusqu'à ce que les quotients aient une valeur commune. Adoptons pour cette valeur la moyenne $\frac{0,0029 + 0,0034}{2}$ ou 0,00315.

La solution d'acide a pour conductibilité spécifique $0,00315 \times 276 = 0,870$. Le volume correspondant pris dans le Tableau est $v = 76,55$ pour 1 équivalent d'acide; pour $\frac{7}{100}$ d'équivalent, il sera $\frac{76,55 \times 7}{100}$ ou $5^{\text{lit}},36$. Telle sera notre seconde approximation

$$v_1 = 5^{\text{lit}},36, \qquad v_2 = 4^{\text{lit}},64.$$

La concentration du sel est....	$\frac{1,5}{4,64 \times 100}$	ou	$\frac{1}{309}$
Sa conductibilité moléculaire...	$74,6$		
Sa conductibilité spécifique....	$\frac{74,6 \times 1,5}{464}$		
Le nombre d'ions dissociés.....	$\frac{74,6 \times 1,5}{82 \times 4,64 \times 100}$	ou	$0,00293$

La conductibilité du mélange serait égale à

$$\frac{1}{10}\left(66,8 \times \frac{7}{100} + 74,6 \times \frac{1,5}{100}\right) = 0,579.$$

Mais les quotients $\frac{c_1}{\mu_{1\infty}}$ $\frac{c_2}{\mu_{2\infty}}$ bien que moins différents que tout à l'heure ne sont pas encore égaux, il ont les valeurs $0,00315$, $0,00293$. Nous avons donc dépassé le résultat : il faut maintenant diluer l'acide et concentrer le sel. La première valeur $0,601$ trouvée pour la conductibilité du mélange était une valeur par excès; la seconde valeur $0,579$ est une valeur par défaut.

En achevant le calcul on trouve pour valeur finale $0,590$.

Il serait sans intérêt de donner d'autres exemples numériques relatifs aux mélanges acides. De tels calculs, comme tous les calculs d'approximation, sont assez fastidieux; et c'est dans chaque cas particulier qu'il convient d'examiner s'ils sont susceptibles de simplifications numériques.

Examinons maintenant le cas des mélanges alcalins.

Troisième exemple. — Soient deux solutions, l'une

d'acide acétique, l'autre de potasse, toutes deux à 0,01 équivalent par litre. Prenons 1 partie de la première, 2 parties de la seconde et cherchons la conductibilité du mélange.

L'acide acétique neutralisant la quantité équivalente de potasse, le mélange contient $\frac{1}{100}$ équivalent de potasse et $\frac{1}{100}$ équivalent d'acétate de potasse dissous dans 3^{lit} de liqueur.

Les conductibilités de l'acétate ont été données plus haut; celles de la potasse sont les suivantes :

v.......	100	150	200	500	∞
μ.......	178	178,7	179	180	182

Les deux électrolytes étant tous deux à peu près également voisins de leur conductibilité limite, je suis conduit à les supposer dissous dans des volumes d'eau égaux :

$$v_1 = 1^{\text{lit}},5, \qquad v_2 = 1^{\text{lit}},5,$$
$$\mu_1 = 178,7, \qquad \mu_2 = 76,5,$$

et la conductibilité du mélange est

$$\frac{1}{3}\left(178,7 \times \frac{1}{100} + 76,5 \times \frac{1}{100}\right) = 0,850.$$

Le calcul rigoureux donnerait

$$v_1 = 1^{\text{lit}},57 \qquad v_2 = 1^{\text{lit}},43.$$

Ces valeurs étant très voisines des précédentes, et μ variant lentement, pour le sel comme pour l'alcali, μ_1 et μ_2 sont sensiblement les mêmes.

Ce dernier exemple diffère des précédents parce qu'on n'y considère que des électrolytes du premier groupe pour lesquels la variation de μ est lente. Si je l'ai donné, c'est pour justifier par un exemple numérique la conclusion de la page 14 et montrer que, les électrolytes étant très dilués, on peut se contenter de faire le calcul par simple proportionnalité. Le nombre ainsi obtenu serait en effet égal à

$\frac{1}{3}(0,386 \times 2 + 1,780)$ ou 0,850. Il est identique au précédent.

DISPOSITIONS EXPÉRIMENTALES.

La conductibilité électrique des solutions peut être mesurée par deux méthodes principales : celle des courants alternatifs et celle de l'électromètre.

Pour choisir entre elles, il convient de rappeler que la principale cause d'erreurs dans ce genre de mesures réside dans la polarisation des électrodes.

La méthode des courants alternatifs est généralement employée aujourd'hui dans les recherches faites en Allemagne. Elle a l'avantage d'une certaine rapidité dans les mesures ; elle permet par exemple, quand on étudie les conductibilités d'un même corps à des dilutions régulièrement croissantes, de modifier successivement le mélange sans être obligé de préparer isolément les solutions différentes. Il en serait de même pour des mélanges de deux solutions en proportions variables. Cette méthode offre en revanche le grave inconvénient d'être sujette à des causes d'erreur systématiques difficiles à évaluer. La polarisation n'est pas en effet supprimée, mais seulement très restreinte : jusqu'à quel point, on ne saurait le dire. Les expériences faites par MM. Bouty et Foussereau [1] leur ont montré que deux mesures répétées dans des conditions aussi identiques que possible par cette méthode peuvent présenter une différence de $\frac{1}{40}$, et que, pour des dissolutions très étendues, les résultats peuvent devenir presque illusoires. Enfin, dans certains cas, les lames de platine qui servent d'électrodes sont attaquées par les électrolytes.

La méthode électrométrique proposée par M. Lippmann,

---

[1] Bouty et Foussereau, *Journal de Physique*, 2e série, t. IV. p. 419 ; 1885.

et fondée sur l'emploi combiné des électrodes impolarisables et de l'électromètre capillaire, échappe à tous ces inconvénients. Elle l'emporte sur la précédente sous le rapport de la sensibilité et de la précision. Son seul inconvénient (encore n'est-ce pas un inconvénient d'ordre scientifique), c'est d'être moins expéditive. C'est par cette méthode qu'ont été exécutées toutes les mesures du présent travail. Le dispositif adopté est celui qu'a décrit M. Bouty (¹).

L'unité de conductibilité choisie est la conductibilité d'une solution de chlorure de potassium à $\frac{1}{100}$ équivalent par litre et à la température de l'expérience qui est, dans la plupart des cas, voisine de 17°.

Le choix du chlorure de potassium comme terme de comparaison a l'avantage de donner des nombres qui varient peu avec la température. On sait en effet que si l'accroissement de conductibilité des électrolytes par l'élévation de température est considérable ($\frac{1}{50}$ de sa valeur pour 1° en moyenne vers 20°), il est du même ordre pour tous les électrolytes.

Soient c_{25} et c_{15} les conductibilités d'un électrolyte à 25° et à 15°; je pose

$$\alpha_{20} = \frac{1}{c_{15}} \cdot \frac{c_{25} - c_{15}}{10}.$$

Les mesures de M. Bouty ont montré que la valeur de α_{20} est égale à 0,023 pour tous les sels neutres normaux en dissolution étendue et voisine de la précédente pour les autres sels neutres.

En ce qui concerne les électrolytes alcalins ou acides, à 0,01 équivalent par litre, des expériences directes faites entre 15° et 25° sur quelques-uns des corps examinés dans ce travail m'ont donné les valeurs de α_{20} suivantes :

(¹) Jamin et Bouty, *Cours de Physique*, 4ᵉ édition, t. IV, p. 201.

Potasse	0,020
Soude	0,021
Acide chlorhydrique	0,017
» acétique	0,018
» benzoïque	0,020
» succinique	0,019
» tartrique	0,020
» citrique	0,020

Ces résultats sont conformes à ceux que M. Bouty a publiés sur la plupart de ces corps, entre des limites de température plus étendues.

Il en résulte que, si l'on compare, comme je l'ai fait, la conductibilité des solutions à celle du chlorure de potassium à 0,01 et à la même température, les nombres observés pour les bases et les acides diminuent quand la température s'élève. Pour une variation de 1°, ils baissent d'une fraction de leur valeur égale environ à $\frac{1}{400}$ pour la potasse, $\frac{1}{620}$ pour la soude, $\frac{1}{200}$ pour l'acide chlorhydrique, $\frac{1}{240}$ pour l'acide acétique, $\frac{1}{280}$ pour l'acide succinique, $\frac{1}{400}$ pour les acides benzoïque, tartrique et citrique.

ACTION PROPRE DE L'EAU DISTILLÉE.

Une question assez délicate à résoudre est celle de savoir s'il convient de faire subir aux nombres qui expriment les conductibilités une correction provenant de la conductibilité propre de l'eau distillée. M. Bouty a déjà montré ce qu'une telle correction a d'arbitraire [1]. On sait que l'eau distillée possède toujours une faible conductibilité. Cette conductibilité, que je mesurais avant chaque série d'expériences, variait suivant les flacons d'eau distillée de 0,0012 à 0,0016. Elle était donc environ de 700 à 900 fois plus petite que celle de la solution du chlorure de potassium qui me servait de terme de comparaison.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIV, p. 71.

Si elle était négligeable en présence de la conductibilité de solutions à 0,01 équivalent par litre, elle ne l'était plus vis-à-vis de solutions dix ou vingt fois plus diluées.

Il est difficile de dire d'où provient cette conductibilité résiduelle de l'eau distillée. Étant donné qu'on la réduit extrêmement par des purifications répétées, il semble presque certain qu'elle est due aux impuretés dont on ne peut éliminer les dernières traces et qui reparaissent d'ailleurs par le contact de l'air et des parois des vases de verre ou de métal. Pour nous rendre compte de l'influence que peuvent avoir de telles impuretés, supposons que l'eau contienne $\frac{1}{10000}$ d'équivalent d'ammoniaque par litre, et que nous voulions mesurer la conductibilité d'un acide organique monobasique quelconque à $\frac{1}{10000}$ d'équivalent. Sa conductibilité moléculaire à la dilution considérée ne sera pas très éloignée de sa valeur limite, qui est de 275 environ : elle sera, par exemple, comprise entre 200 et 240; l'ammoniaque la saturant exactement, elle tombera à une valeur comprise entre 80 et 90, c'est-à-dire qu'elle deviendra deux à trois fois moindre. Une mesure faite dans ces conditions n'aurait donc plus aucun sens. Des traces d'acide carbonique auraient une influence analogue sur une solution très diluée de potasse.

Dans ces conditions est-il légitime, comme l'ont proposé MM. Arrhenius et Kohlrausch, de retrancher de la conductibilité observée pour un électrolyte quelconque, la conductibilité propre de l'eau distillée, et de regarder la différence comme représentant la conductibilité propre de l'électrolyte? Il suffit de se reporter à l'exemple donné plus haut, pour voir que l'on ne ferait dans ce cas qu'augmenter encore l'erreur déjà commise. Et, en fait, on constate qu'une correction de ce genre a pour résultat de faire atteindre beaucoup plus tôt la dilution pour laquelle la conductibilité des électrolytes, acides ou basiques, commence à diminuer. Il y a plus. En appliquant aux acides

organiques la formule $\frac{m^2}{(1-m)v} = k$, on constate que cette formule se vérifie fort bien jusqu'à des dilutions de $\frac{1}{2000}$, $\frac{1}{3000}$ équivalent, quand l'on s'abstient de toute correction, tandis que, dans le cas contraire, elle présente déjà des écarts appréciables à partir de $\frac{1}{500}$ ou $\frac{1}{1000}$.

Aussi les physiciens qui appliquaient originairement ce mode de correction semblent y avoir renoncé aujourd'hui en ce qui concerne les acides : c'est ce que l'on peut inférer du silence qu'ils gardent sur ce point; c'est également ce qui m'a paru résulter de l'examen comparatif de leurs nombres et des miens.

La seule hypothèse dans laquelle la correction proposée puisse être légitime, c'est celle où les divers corps en présence ne réagiraient pas les uns sur les autres. Ce cas ne peut guère être réalisé que pour les sels neutres; mais, même à cet état de dilution extrême, il résulte de ce qui a été dit plus haut que la conductibilité du mélange ne peut nullement être regardée comme la somme des conductibilités de ses constituants. J'ai donc jugé plus prudent de m'abstenir de toute correction. Une telle réserve est nécessaire si l'on veut bien se rappeler qu'en définitive on ne sait pas exactement à quoi tient la faible conductibilité de l'eau distillée.

Je donnerai purement et simplement les conductibilités observées, en remarquant seulement que, si l'on veut comparer les nombres relatifs aux sels à ceux qui ont été publiés par divers observateurs en Allemagne, il conviendra de retrancher des conductibilités spécifiques qu'on trouvera plus loin la conductibilité de l'eau distillée, soit en moyenne 0,0014; ce qui n'altérera guère les conductibilités moléculaires à $\frac{1}{100}$, mais ce qui pourra diminuer de 2 à 3 unités celles à $\frac{1}{1000}$ ou à $\frac{1}{2000}$ d'équivalent par litre. Cette remarque n'est pas inutile, étant donné que la variation de μ, en passant de la dilution de $\frac{1}{200}$ à la dilution de $\frac{1}{2000}$, ne dépasse guère 10 unités.

Les nombres que j'ai obtenus peuvent être rapprochés de ceux qui ont été publiés par divers expérimentateurs, notamment par MM. Kohlrausch et Ostwald. Les expériences du premier se rapportent à 18°; l'unité de conductibilité adoptée est la conductibilité du mercure à 0° multiplié par 10^{-8}. La conductibilité du chlorure de potassium à 0,01 équivalent par litre est égale, dans ce système d'unités, à 1147. Les expériences de M. Ostwald portent sur un grand nombre des acides organiques libres que j'ai examinés. La température est de 25°; l'unité de conductibilité est celle du mercure à 0° multipliée par 10^{-7}. La conductibilité du chlorure de potassium à 0,01 équivalent est alors égale à 132.

La comparaison des nombres n'offre aucune difficulté, à condition que l'on fasse les corrections relatives à la conductibilité de l'eau distillée et à la température.

La concordance est aussi bonne qu'on peut le désirer; les différences observées sont inférieures à 1 pour 100 pour les quelques sels antérieurement mesurés et pour un grand nombre d'acides. Pour quelques-uns des acides étudiés par M. Ostwald, elles s'élèvent jusqu'à 2 et 3 pour 100, résultat attribuable sans doute à l'état de pureté de certains produits, car on trouve des différences encore plus fortes entre les nombres publiés en 1889 par ce physicien et ceux qui sont donnés dans les derniers travaux exécutés à son laboratoire. Il n'y a qu'un seul acide parmi ceux qui figurent à la fois dans ses mesures et les miennes, pour lequel la discordance soit considérable, c'est l'acide paraamidobenzoïque (*Cf.* Chap. VII, en note).

Avant d'entrer dans le détail de mes expériences personnelles, qu'il me soit permis d'exprimer tous mes remerciements à mon maître M. Bouty, dans le laboratoire et d'après les méthodes duquel ont été exécutées une grande partie de ces recherches et dont les conseils m'ont été très précieux.

SECONDE PARTIE.

DÉTERMINATIONS EXPÉRIMENTALES.

CHAPITRE I.

ACIDES MONOBASIQUES A FONCTION SIMPLE.

Acides monobasiques en général.

Avant d'aborder l'étude individuelle des divers acides, j'indiquerai en quelques mots l'ordre général qui se retrouvera dans chacune de ces monographies.

Le nœud de la méthode consiste dans l'étude des mélanges en diverses proportions d'acide et d'alcali.

Mais, pour tirer de cette étude les conclusions qu'elle comporte, il est nécessaire de connaître la manière dont varient les conductibilités de l'acide et du sel avec la dilution.

Je donnerai donc successivement :

1° Les conductibilités de l'acide libre;

2° Les conductibilités du sel neutre de potasse;

3° Les conductibilités des mélanges d'acide et de potasse en diverses proportions.

Je rappelle que l'unité de conductibilité adoptée est celle du chlorure de potassium à $\frac{1}{100}$ équivalent par litre, à la température de l'expérience, généralement voisine de 17° C.

1° *Acide libre.* — Les notations sont celles qui ont été données page 10. J'ajouterai seulement que la valeur de k, étant très petite, pour éviter les zéros, je la multiplie par 1000 ou 10^3. Tant que m est petit, k peut être déterminé avec une grande précision; mais, dès que m approche de sa valeur limite 1, les plus faibles erreurs

commises sur μ, ou, ce qui revient au même, sur c et sur μ_∞, entraînent de grandes variations de k. Comme d'ailleurs c'est pour des liqueurs très diluées que m approche de sa limite, et que c'est également dans ces liqueurs que les mesures sont les moins précises, il en résulte qu'en général, au delà de $v = 1000$, on ne saurait guère compter sur une valeur tout à fait précise de k.

Quelques mots sont indispensables sur la manière dont est déterminée la valeur limite μ_∞. Si la variation de conductibilité de l'acide obéit bien à la formule $\frac{m^2}{(1-m)v} = k$, cette formule contenant deux constantes, k et μ_∞, il suffit de deux expériences pour les déterminer ; les autres mesures seront de simples vérifications.

On est conduit ainsi à attribuer à tous les acides organiques des valeurs de μ_∞ très voisines et égales à peu près à 275, à la température de 17°.

Mais on peut avoir recours, pour déterminer μ_∞, à une règle énoncée par M. Kohlrausch et d'après laquelle la conductibilité limite d'un électrolyte est égale à la somme de deux autres : l'une caractéristique de l'ion positif, l'autre caractéristique de l'ion négatif. Dès lors, si l'on considère un acide quelconque RH et son sel de potasse RK, ces deux électrolytes ayant un ion commun R, les valeurs limites μ_∞ et μ'_∞ différeront d'une quantité fixe égale à la différence des conductibilités des ions H et K. Cette différence est égale à 195 environ dans le système d'unités adopté ici et à 17°.

Ce procédé revient à admettre que ces différences entre les acides sont les mêmes que les différences entre leurs sels. Or, ainsi que l'a montré M. Ostwald dans le cas des acides monobasiques, les conductibilités des sels décroissent à mesure qu'augmente la complexité de la molécule, d'abord rapidement, puis plus lentement. On se trouve ainsi conduit à assigner, au moins d'une manière

approchée, la conductibilité limite d'un corps d'après le seul nombre de ses atomes [1].

2° *Sel neutre.* — La variation de conductibilité du sel neutre obéissant à la formule

$$\frac{1}{v}\left(\frac{m}{1-m}\right)^3 = k,$$

il semble que les valeurs données permettent de calculer, comme pour l'acide, la valeur de k relative à chaque dilution. Mais mes expériences n'ayant porté que sur des sels très dilués et m étant dans ce cas extrêmement voisin de la valeur 1, un tel calcul serait dépourvu de précision. La détermination exacte de k exigerait des expériences faites sur des solutions beaucoup plus concentrées, et serait même dans ce cas plus difficile que pour les acides.

3° *Mélanges d'acide et de potasse.* — Les mélanges étudiés sont faits dans des proportions simples, telles que 4, 3, 2, 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, ... molécules d'acide pour 1 molécule de potasse.

Si, partant de l'acide, on augmente progressivement la proportion d'alcali, la liqueur se trouve d'abord acide; au moment où les proportions sont égales, elle est neutre : ensuite, elle devient alcaline.

En face des nombres trouvés, j'inscris les nombres calculés, en regardant les liqueurs acides comme des mélanges d'acide et de sel neutre ; les liqueurs alcalines comme des mélanges de sel neutre et de potasse.

J'ai donné plus haut deux exemples de calculs relatifs aux mélanges acides ; je n'y reviendrai pas.

En ce qui concerne les mélanges alcalins, j'ai montré que le calcul se simplifie et peut se faire par une règle de simple proportionnalité.

Si la conductibilité observée pour le mélange de 1 molécule d'acide à 2 molécules de potasse diffère de la conductibilité calculée, on en conclut que la seconde molé-

---

(1) *Zeitschrift für phys. Chem.*, t. II, p. 840.

cule de potasse a une action, et l'on part du nombre trouvé pour calculer la conductibilité du mélange de 1 molécule d'acide à 3 molécules de potasse; si l'expérience montre que cette molécule a encore une action sensible, on prend le nombre qui se rapporte à ce nouveau mélange comme base pour calculer la conductibilité du mélange suivant, formé de 1 molécule d'acide et de 3 molécules de potasse. Sinon, on calcule celui-ci au moyen des deux mêmes nombres que le précédent.

On peut donner une représentation graphique des résultats observés en portant en ordonnées les proportions relatives de l'un des corps, la potasse par exemple; en abscisses, les conductibilités des mélanges. De telles courbes offrent deux parties très distinctes. De $y = 0$ à $y = 0,5$, c'est-à-dire pour les mélanges acides, elles présentent une convexité tournée vers l'axe des y. Mais, à partir de $y = 0,5$, ordonnée qui correspond au sel neutre, elles changent brusquement d'allure et se confondent presque avec les droites déterminées par les deux points qui correspondent au sel neutre et à la potasse.

Acides formique, acétique, benzoïque.

Acide formique

$C^2H^2O^4$, H,COOH.

L'acide formique donne naissance à deux sortes de sels alcalins :

1° Sels neutres HCOOK;

2° Sels acides HCOOK, HCOOH et analogues.

Acide formique $\mu_\infty = 290$, $t = 17°$.

v.	c.	μ.	m.	$1000k$.
10	1,292	12,92	0,0445	0,207
20	0,897	17,94	0,0618	0,203
40	0,623	24,92	0,0859	0,202
100	0,384	38,40	0,132	0,200
500	0,156	77,84	0,268	0,196
1000	0,103	103	0,355	0,195

Le rapport $\frac{m^2}{(1-m)v}$, au lieu d'être constant, diminue d'une façon ininterrompue. Comme cette anomalie ne se retrouve pas chez les homologues de l'acide formique, et que l'on n'en voit pas la raison, MM. Van t' Hoff et Ostwald, qui l'ont observée, l'ont attribuée au mode de mesure qu'ils employaient. Ils ont supposé que c'était une erreur systématique due à l'attaque des lames de platine qui leur servaient d'électrodes par l'acide formique. Les mesures précédentes étant faites par la méthode électrométrique, qui échappe aux causes d'erreur de la méthode des courants alternatifs, montrent que cette diminution de k est liée à la nature même de l'acide.

Formiate neutre.

v.	c.	μ.
200	0,438	87,6
500	0,183	91,5
2000	0,0475	95

La variation de μ, quand on passe de $v = 200$ à $v = 2000$, est égale à un peu plus de 7 unités. Elle est du même ordre pour les sels neutres de tous les acides monobasiques, ainsi qu'on le verra dans les divers Tableaux donnés par la suite.

Voici maintenant les conductibilités des mélanges d'acide formique et de potasse :

Acide formique.	Potasse.	Obs.	Calc.	Δ.
1,000	0,000	0,384	»	»
0,900	0,100	0,324	0,328	0,004
0,850	0,150	0,312	0,318	0,006
0,800	0,200	0,310	0,318	0,008
0,750	0,250	0,319	0,332	0,013
0,667	0,333	0,347	0,351	0,004
0,500	0,500	0,438	»	»
0,333	0,667	0,839	0,885	0,046
0,250	0,750	1,065	1,074	0,009
0,200	0,800	1,209	1,208	0,001
0,000	1,000	1,780		»

Jusqu'au moment où la proportion d'acide formique atteint 0,50, le mélange contient un excès d'acide; à cet instant, il représente du formiate neutre; au delà, il contient un excès de potasse.

Les cinq premiers nombres de la 4e colonne sont un peu supérieurs aux nombres observés. La différence, bien que faible, est pourtant supérieure aux erreurs d'expériences. On en conclut, conformément d'ailleurs aux expériences thermochimiques (1), qu'il se forme du formiate acide dont, même à cette dilution, il existe encore quelques traces dans la liqueur.

Si nous passons maintenant aux liqueurs alcalines, nous constatons que le mélange contenant 0,333 d'acide pour 0,666 de potasse a une conductibilité inférieure au nombre calculé. La différence Δ est notable : l'abaissement de conductibilité atteint 5 pour 100. Cet abaissement est analogue au dégagement de chaleur observé dans les expériences calorimétriques quand au formiate neutre on ajoute un excès d'alcali. Il montre que, même une fois la neutralisation effectuée, la seconde molécule de potasse a une action marquée. Pour voir si la troisième molécule a une action propre, nous calculerons la conductibilité du mélange 0,25 d'acide et 0,75 de potasse au moyen du nombre 0,839 relatif au mélange précédent. Le nombre ainsi calculé sera $\frac{1}{4}(1,780 + 3 \times 0,839)$ ou 1,074. Le nombre observé est 1,065. L'écart n'est pas de 1 pour 100. La troisième molécule n'a donc pas d'action sensible.

La différence Δ caractéristique de l'action de la deuxième molécule de potasse mérite d'attirer l'attention. Cette différence Δ est assez considérable : elle se traduit par une chute de conductibilité d'environ 5 pour 100. Je l'ai retrouvée pour tous les corps étudiés : il semble toujours que, même après la neutralisation, la potasse en

---

(1) BERTHELOT, *Mécanique chimique*, t. II, p. 253 et 318.

excès exerce une certaine action. Cette apparence inattendue peut s'expliquer de deux manières :

1° L'hypothèse la plus simple consiste à admettre que le formiate neutre de potasse est partiellement dissocié par l'action de l'eau. On remarquera, en effet, que ce sel est, dans mes expériences, à une dilution de $\frac{1}{200}$ équivalent par litre. Or, même dans des solutions beaucoup plus concentrées, de nombreux indices indiquent un commencement de dissociation pour les sels des acides gras (¹).

Cette explication semble renfermer une part de vérité, mais à elle seule elle n'est pas suffisante. Si elle était la cause du phénomène, Δ devrait être presque nul pour les sels des acides forts sur lesquels l'eau paraît sans action.

En effet, on voit que Δ a une valeur deux fois aussi faible pour l'oxalate que pour le succinate et le pyrotartrate; mais cette valeur est encore plus considérable qu'on ne pouvait le prévoir.

D'ailleurs, il semble que, si l'eau produisait une dissociation progressive du sel neutre en acide et potasse, cette décomposition devrait se traduire dans la mesure de la variation de conductibilité avec la dilution. Nous trouverons plus loin, à propos des sels acides des acides bibasiques, l'exemple d'une dissociation analogue en acide et sel neutre, et nous verrons que la variation de μ reflète exactement la nature de l'acide. Or il n'y a rien de tel ici. Que l'on ait affaire à l'acétate, au formiate ou au chlorure de potassium, la variation de μ est toujours très sensiblement la même.

2° Ou bien, on peut admettre qu'en présence d'un excès de potasse il se forme des sels basiques, de même qu'il se forme des sels acides en présence d'un excès d'acide.

Cette hypothèse, non plus, n'est pas sans présenter des difficultés. L'existence de sels basiques de cette nature n'a

(¹) BERTHELOT, *Mécanique chimique*, t. II, p. 251.

guère été constatée, avec les bases fortes, que pour certains acides particuliers : l'acide periodique, l'acide phosphorique; ou bien avec les acides organiques ordinaires, tels que l'acide formique; que pour des bases très spéciales, telles que les oxydes de plomb, de zinc, de cuivre, etc.

Quoi qu'il en soit, il y a là un point délicat sur lequel je me propose de revenir.

Acide acétique.

$C^4H^4O^4$, CH^3COOH.

Acide acétique : $\mu_\infty = 280$, $t = 17°$.

v.	c.	μ.	m.	$1000k$.
100	0,1161	11,61	0,0414	0,0178
200	0,0808	16,16	0,0577	0,0177
500	0,0504	25,20	0,0900	0,0178
1000	0,0350	35,00	0,125	0,0178

La valeur de k reste constante dans les limites observées.

Acétate de potasse.

v.	c.	μ.
100	0,754	75,4
150	0,510	76,5
200	0,386	77,2
300	0,260	78,0
500	0,160	80,5
2000	0,0418	83,6

Les conductibilités des mélanges sont :

Acide acétique.	Potasse.	Obs.	Calc.	Δ.
1,000	0,000	0,116	»	»
0,750	0,250	0,206	0,207	0,001
0,667	0,333	0,263	0,265	0,002
0,500	0,500	0,386	»	»
0,333	0,667	0,809	0,850	0,041
0,250	0,750	1,048	1,051	0,003
0,000	1,000	1,780	»	

Tant que la liqueur contient un excès d'acide, les nombres observés se confondent avec les nombres calculés : c'est-à dire que l'on se trouve en présence d'un simple mélange d'acide acétique et d'acétate neutre. Les mesures ne décèlent pas une quantité appréciable de sel acide. On sait pourtant que l'acide acétique comme l'acide formique forme un sel acide : ce sel est donc détruit par la dilution et n'existe plus en quantité suffisante pour être décelé par la méthode.

Par contre, un excès de potasse exerce une action très sensible, analogue à celle que nous avons remarquée dans le cas de l'acide formique. La différence Δ due à la seconde molécule de potasse est égale à 0,041, et l'abaissement de conductibilité atteint près de 5 pour 100.

La troisième molécule n'exerce qu'une action insensible. La conductibilité calculée en partant du mélange précédent serait en effet 1,051. La conductibilité trouvée est 1,048.

Acide benzoïque.

$C^{14}H^6O^4$, C^6H^5COOH.

Acide benzoïque : $\mu_\infty = 274$, $t = 17°$.

v.	*c.*	μ.	1000*k*.
100	0,2082	20,82	0,0625
200	0,1448	28,96	0,0625
500	0,0887	44,38	0,0626
1000	0,0602	60,20	0,0622
10000	0,0014	140	»

Benzoate neutre de potasse.

v.	*c.*	μ.
200	0,356	71,2
500	0,148	74,0
2000	0,0386	77,2

Mélanges d'acide benzoïque et de potasse.

Acide benzoïque.	Potasse.	Obs.	Calc.
1,000	0,000	0,208	»
0,750	0,250	0,212	0,210
0,667	0,333	0,255	0,256
0,500	0,500	0,356	»
0,333	0,667	0,792	0,830
0,250	0,750	1,036	1,039

Mêmes conclusions que pour l'acide acétique : avec un excès d'acide, il n'y a pas formation de sel acide en quantité appréciable; avec un excès de base, la seconde molécule de potasse a une action, la troisième n'en a plus.

CHAPITRE II.

ACIDES BIBASIQUES A FONCTION SIMPLE.

Acides bibasiques en général.

On trouvera pour chaque acide bibasique, les indications correspondantes à celles qui ont été données pour chaque acide monobasique. Toutefois il y a quelques différences à signaler.

1° *Acide libre.* — Soit RH^2 un acide bibasique quelconque. Doit-on désigner par v le volume dans lequel est dissoute une molécule RH^2 ou seulement un équivalent $R^{\frac{1}{2}}H$ de l'acide? En d'autres termes, faut-il rapporter μ à la molécule ou à l'équivalent? La question est complexe. Considérons d'abord les acides minéraux : prenons les trois acides chlorhydrique, azotique, sulfurique. L'étude des conductibilités montre que les quantités qui sont comparables dans les solutions diluées sont HCl, AzO^3H, $\frac{SO^4H^2}{2}$: les conductibilités sont presque identiques pour les acides à équivalents égaux. Mais si l'on envisage des solutions plus concentrées, tandis que les conductibilités de HCl et AzO^3H

restent presque égales, celles de $\frac{SO^4H^2}{2}$ deviennent beaucoup plus faibles : de manière à faire supposer que c'est la molécule SO^4H^2 plutôt que l'équivalent qui va devenir comparable à HCl et AzO^3.

Il se passe quelque chose d'analogue pour les acides organiques. Tant qu'ils ne sont pas en solution très diluée, la quantité comparable à un équivalent d'acide monobasique est une molécule RH^2 d'acide bibasique. La variation de conductibilité est régie par la même formule $\frac{m^2}{(1-m)v} = k$, dans laquelle on donne à μ_∞ des valeurs voisines de 275 comme pour les acides monobasiques. Il semble donc que l'électrolyse de l'acide ait lieu non pas suivant le schéma $\frac{RH^2}{2} = R + H$, mais suivant le schéma $RH^2 = RH + H$. Les expériences de M. Arrhenius sur les mélanges d'acides (*Wied. Ann.*, t. XXX, p. 51, et *Zeitschrift für phys. Chem.*, t. II, p. 286) conduisent à la même conclusion.

Mais ainsi d'ailleurs que le fait a été établi par des expériences antérieures de M. Ostwald [1], et comme je le montrerai plus loin par de nouvelles expériences, à partir d'une certaine dilution, en général voisine de celle pour laquelle $m = 0,5$, la formule $\frac{m^2}{(1-m)v} = k$ cesse d'être exacte; les valeurs de μ croissent plus rapidement que ne l'indique cette loi et dépassent de beaucoup la valeur 275, limite des acides monobasiques; cette apparence pourrait s'expliquer en admettant que l'électrolyse tend à se faire suivant le schéma $\frac{RH^2}{2} = \frac{R}{2} + H$, comme si elle répondait aux équivalents, conformément d'ailleurs à ce que l'on observe pour les sels neutres de ces deux catégories d'acides.

(1) *Zeitschrift für phys. Chem.*, t. III, p. 280.

2° *Sel neutre.* — En ce qui concerne le sel neutre RK^2 d'un acide bibasique RH^2, la réponse à la question précédemment posée pour l'acide n'est pas douteuse. Toutes les expériences relatives aux conductibilités des sels neutres en dissolution étendue montrent que la quantité comparable à l'équivalent de sel monobasique est l'équivalent $\frac{RK^2}{2}$ de sel bibasique. Les valeurs de μ doivent être rapportées à l'équivalent et non à la molécule.

3° *Sel acide.* — Tout acide bibasique RH^2 forme outre le sel neutre RK^2 un sel acide RHK; mais ce sel n'existe pas dans les dissolutions à l'état stable comme le sel neutre. L'action de l'eau le dissocie en majeure partie en acide et sel neutre, et la dilution augmente de plus en plus cette dissociation [1] : en sorte qu'à la limite la liqueur ne contient plus que de l'acide et du sel neutre. La conductibilité du sel acide non dissocié ne saurait donc être mesurée expérimentalement. Tout ce que l'on peut faire, c'est de mélanger l'acide et l'alcali dans la proportion exacte qui répond au sel acide, et de voir comment un tel mélange se comporte quand on l'additionne de quantités d'eau croissantes.

4° *Mélanges d'acide et de potasse.* — Dans les expériences suivantes, les solutions de potasse sont toujours à $\frac{1}{100}$ équivalent par litre; mais les solutions acides sont tantôt à $\frac{1}{100}$ molécule, tantôt à $\frac{1}{100}$ équivalent ($\frac{1}{200}$ molécule) par litre. La neutralité se trouve atteinte dans le premier cas pour le mélange qui contient 0,333 d'acide pour 0,666 de potasse; dans le second, pour le mélange qui contient 0,500 d'acide pour 0,500 de potasse.

Pouvons-nous calculer ici les conductibilités des divers mélanges au moyen des conductibilités de l'acide, du sel neutre et de la potasse, comme nous l'avons fait pour les acides monobasiques?

Il faut établir à cet égard une distinction entre les mé-

---

(1) BERTHELOT, *Mécanique chimique*, t. II, p. 321.

langes alcalins et les mélanges acides. Pour les premiers, la conductibilité se calcule exactement de même par proportionnalité entre les conductibilités du sel neutre et de la potasse.

Quant aux mélanges acides, il n'est plus possible de retrouver par le calcul leur conductibilité. Les règles adoptées en effet ne s'appliquent qu'au mélange de deux électrolytes dont on connaît les proportions. Or il se forme ici un sel acide. Si ce sel acide subsistait intégralement en dissolution, le calcul se ferait simplement en envisageant la liqueur comme un mélange de sel acide et d'acide. On verra plus loin que ce cas se trouve réalisé pour un acide particulier : l'acide aspartique; les nombres calculés ainsi coïncident parfaitement avec les nombres trouvés. Mais pour tous les autres acides bibasiques, on constate qu'il n'en est plus de même. Le sel acide est partiellement dissocié, et la liqueur contient trois électrolytes : l'acide, le sel neutre, le sel acide, dont on ignore les proportions, et de l'un desquels on ne connaît même pas la conductibilité.

Pourtant il est utile, même pour les acides bibasiques, de calculer la conductibilité d'après les règles qui nous ont servi pour les acides monobasiques. Cela revient à supposer l'acide bibasique remplacé par un poids équivalent d'acide monobasique ayant même conductibilité. Les nombres ainsi calculés seraient exacts si l'acide était monobasique. En fait, ils sont toujours supérieurs aux nombres observés. La différence s'explique précisément par la formation de sel acide, et peut donner dans divers cas, notamment pour les acides isomères, des indications intéressantes. Un rapprochement numérique, donné page 72, et indépendant de tout calcul, entre un acide monobasique, un acide bibasique et un acide tribasique, met bien en évidence le rôle de Δ.

Le procédé précédent consiste à partir du sel neutre et à voir si un excès d'acide ajouté à ce sel neutre produit

encore une action chimique : d'où l'on conclut facilement si l'acide est monobasique ou polybasique; il exige donc que l'on connaisse l'équivalent, en d'autres termes que l'on ait déterminé la neutralité au moyen, par exemple, du tournesol ou de la phtaléine.

On peut avoir recours à un calcul différent qui permet de déterminer la basicité de l'acide, pourvu que l'on connaisse son poids moléculaire. Il suffit d'ajouter à une molécule d'acide une, deux, trois, etc. molécules d'alcali et de voir après laquelle de celles-ci s'arrête l'influence sur la conductibilité : on sait qu'à partir de ce moment la conductibilité du mélange de potasse et de sel ne diffère plus de celle que l'on calcule par une règle de simple proportionnalité. On calcule donc la conductibilité de chacun des mélanges acides au moyen de celle du précédent et de celle de la potasse. Les nombres calculés présentent une différence Δ assez forte avec les nombres observés. Au moment où l'action chimique cesse, cette différence Δ tombe brusquement à une valeur très faible.

Acides bibasiques à fonction simple : Acides oxalique, malonique, succinique, pyrotartrique, phtalique, camphorique.

Acide oxalique

$C^4H^2(O^4)(O^4)$, $(COOH)^2$.

L'acide oxalique est le premier terme des acides bibasiques de la série grasse.

Acide oxalique $\mu_\infty = 278$, $t = 20°$.

v.	c.	μ.	m.	10^3k.
50	4,384	219,2	0,791	59,8
100	2,390	239,0	0,86	52,8
200	1,277	255,4	0,92	51,3
1000	0,288	288		
10000	0,037	370		
20000	0,020	400		

L'acide oxalique est de tous les acides organiques que j'ai étudiés le meilleur conducteur. Sa conductibilité est comparable à celle des acides minéraux. Ainsi qu'il arrive pour tous les corps bons conducteurs, la valeur de k décroît d'une manière ininterrompue.

Les deux dernières valeurs de c ne doivent pas être regardées comme très précises, vu l'extrême dilution des liqueurs; elles montrent seulement que la conductibilité μ est loin de sa valeur limite.

Voici les conductibilités des sels :

Oxalate neutre $\left(\frac{CO^2K}{2}\right)^2$.

v.	c.	μ.
150	0,633	94,9
300	0,328	98,4
1200	0,0864	103,7
1500	0,0693	103,9

Oxalate acide COOH-COOK.

v.	c.	μ.
200	0,533	106,6
600	0,216	129,6
1500	0,1037	155,5
2000	0,0832	166,4
5000	0,0418	209,0

J'ai fait de plus des mesures sur un mélange d'acide oxalique et de potasse

$$\frac{2(COOH)^2 + KOH}{3}.$$

v.	c.	μ.
100	1,075	107,5
300	0,402	40,2 × 3 = 120,6
1000	0,139	13,9 × 10 = 139
1500	0,100	10,0 × 15 = 150

La conductibilité du sel neutre de $v = 150$ à $v = 1500$ augmente d'environ neuf unités. Cette augmentation, qui a à peu près la même valeur pour tous les sels neutres des acides bibasiques, est un peu supérieure à celle des sels neutres des acides monobasiques.

La conductibilité du sel acide augmente très rapidement par suite d'un double phénomène. Ce sel est partiellement décomposé en oxalate neutre et acide oxalique. Or la conductibilité du sel neutre augmente avec la dilution; celle de l'acide augmente également. C'est une première cause de la variation de μ. Ce n'est pas la seule. En effet, cet accroissement de μ est plus rapide que s'il s'agissait d'un simple mélange, ainsi qu'il résulte de la troisième série de mesures dans laquelle on a ajouté au sel acide un excès d'acide. La principale cause de l'accroissement de μ, c'est que la dissociation du sel et, par suite, la quantité d'acide bon conducteur formée augmentent rapidement avec la dilution. De tous les mélanges que l'on peut former avec des proportions variables d'acide et de potasse, c'est celui dont les proportions correspondent au sel acide, dont la variation de conductibilité sera la plus rapide : ce qui tient à la superposition du phénomène chimique de la dissociation et du phénomène physique de la variation de conductibilité des éléments.

Voici les conductibilités des mélanges en proportions variables avec la potasse :

Acide.	Potasse.	Obs.	Calculé.	Écart.	Différence en centièmes.
1,000	0,000	2,390	»	»	»
0,750	0,250	1,410	1,745	0,335	19
0,667	0,333	1,075	1,533	0,458	30
0,500	0,500	0,533	1,085	0,552	51
+0,333	0,667	0,633	»	»	+ sel neutre.
0,250	0,750	0,894	0,920	0,026	2,8
0,200	0,800	1,058	1,071	0,013	1

En ce qui concerne les liqueurs alcalines, comme nous

l'avons déjà remarqué pour les acides monobasiques, l'action de la potasse ne cesse pas au moment de la neutralisation. Si donc à 1 molécule d'acide nous ajoutons successivement 2, 3, 4, ... molécules de potasse, l'acide étant bibasique, la deuxième molécule neutralise l'acide, la troisième exerce encore une action faible, la quatrième une action presque négligeable.

En ce qui concerne les liqueurs acides, les conductibilités calculées au moyen de celles de l'acide libre et du sel neutre sont supérieures aux conductibilités observées, en raison de la formation de l'oxalate acide de potasse. Cet oxalate acide est d'ailleurs décomposé en partie par l'eau, ainsi que l'a montré la variation de sa conductibilité avec la dilution. Les nombres relatifs aux mélanges donnent une nouvelle preuve de cette décomposition partielle. Si l'oxalate acide, en effet, était stable en dissolution, on devrait retrouver par le calcul les conductibilités des mélanges acides en les regardant comme de simples mélanges de sel acide et d'acide. J'ai fait ce calcul au moyen du premier et du troisième Tableau donnés plus haut. Il y a à ce calcul une difficulté : c'est qu'on ne connaît pas la limite μ_∞ du sel acide. Comme j'ai simplement pour but de montrer que les conductibilités calculées sont supérieures aux conductibilités observées, j'ai pris pour μ_∞ le nombre 200, un peu inférieur au dernier nombre observé et certainement beaucoup trop faible ; et je remarquerai que si j'avais pris une valeur plus haute, les conductibilités calculées seraient beaucoup plus grandes et par conséquent encore plus éloignées des conductibilités vraies. Voici les résultats obtenus :

Acide.	Potasse.	Observé.	Calculé.	Écart.	Différence en centièmes.
1,000	0,000	2,390	»	»	»
0,750	0,250	1,410	1,480	0,070	4
0,667	0,333	1,075	1,170	0,095	8
0,500	0,500	0,533		sel acide.	

Acide malonique

$C^6H^4(O^4)(O^4)$, $COOH-CH^2-COOH$.

Cet acide est l'homologue direct de l'acide oxalique.

Acide malonique $\mu_\infty = 275$, $t = 17°$.

v.	c.	μ.	m.	$10^3 k$.
100.	0,906	90,6	0,330	1,62
200......	0,591	118,3	0,430	1,62
500......	0,322	161,2	0,586	1,65
1000......	0,195	195,4	0,710	1,73

L'acide est moins bon conducteur que l'acide oxalique. La valeur de k reste constante jusqu'à $m = 0,5$ environ et croît ensuite.

Malonate neutre $\frac{C^3H^2K^2O^4}{2}$.

v.	c.	μ.
150...........	0,586	87,9
300...........	0,308	92,4
1500...........	0,065	97,5

Malonate acide $C^3H^3KO^4$.

v.	c.	μ.
200.........	0,417	83,4
600.........	0,146	87,6
2000.........	0,0492	98,4
4000.........	0,0259	103,6

μ varie moins rapidement pour le malonate neutre que pour le malonate acide : c'est le phénomène général.

Si on rapproche ces résultats de ceux de l'acide oxalique, on voit que la variation de μ est à peu près la même pour les sels neutres; mais qu'elle est beaucoup plus lente pour le malonate acide que pour l'oxalate acide, ce qui répond à la grande différence des conductibilités des acides libres.

Acide.	Potasse.	Observé.	Calculé.	Écart.	Différence en centièmes.
1,000	0,000	0,906	»	»	»
0,750	0,250	0,581	0,713	0,132	18
0,667	0,333	0,497	0,666	0,169	25
0,500	0,500	0,417	0,612	0,195	32
0,333	0,667	0,586	sel neutre		
0,250	0,750	0,854	0,884	0,030	3
0,200	0,800	1,036	1,038	0,002	0

Voici maintenant le calcul fait au moyen des conductibilités du sel acide en admettant $\mu_\infty = 110$.

Acide.	Potasse.	Observé.	Calculé.	Écart.	Différence en centièmes.
0,750	0,230	0,581	0,641	0,060	9
0,667	0,333	0,497	0,562	0,065	11
0,500	0,500	0,417	sel acide.		

Les nombres calculés dépassent de 10 pour 100 environ les nombres trouvés.

Acide succinique

$C^8H^6(O^4)(O^4)$, $COOH.CH^2.CH^2.COOH$.

Cet acide est l'homologue direct de l'acide malonique.

Acide succinique $\mu_\infty = 274$, $t = 17°$.

v.	c.	μ.	m.	$10^3 k$.
100.......	0,210	21,0	0,0766	0,0635
200.......	0,186	29,21	0,1066	0,0636
500.......	0,0893	44,65	0,163	0,0634
1000.......	0,0608	60,80	0,222	0,0633

La conductibilité de l'acide succinique est inférieure à celle de l'acide malonique.

Succinate neutre $\frac{C^4H^4K^2O^4}{2}$.

v.	c.	μ.
150.................	0,563	84,4
1500.................	0,062	93

Succinate acide $C^4H^5KO^4$.

v.	c.	μ.
200	0,398	79,6
2000	0,0472	94,4
3000	0,0325	97,5

La variation de μ pour les deux sels est du même ordre que pour l'acide malonique.

Acide.	Potasse	Obs.	Calc.	Écart.	Différence en centièmes.
1,000	0,000	0,210	»	»	
0,750	0,250	0,224	0,262	0,038	14
0,667	0,333	0,275	0,318	0,043	13
0,500	0,500	0,398	0,438	0,040	9
0,333	0,667	0,563	sel neutre.		
0,250	0,750	0,806	0,867	0,061	7
0,200	0,800	1,006	1,001	0,005	0

Le calcul fait au moyen des conductibilités du sel acide, en posant $\mu_\infty = 100$, donne :

Acide.	Potasse.	Obs.	Calc.	Écart.	Différence en centièmes.
0,750	0,250	0,224	0,244	0,020	8
0,667	0,333	0,275	0,290	0,015	15
0,500	0,500	0,398	sel acide.		

Acide pyrotartrique

$$C^{10}H^8(O^4)(O^4), \qquad COOH.CH^2CH\begin{cases}CH^3\\COOH.\end{cases}$$

L'homologue direct de l'acide succinique est l'acide glutarique $COOH.CH^2.CH^2.CH^2.COOH$. On lui connaît trois isomères dont le plus important est l'acide pyrotartrique.

Acide pyrotartrique $\mu_\infty = 272$, $t = 17°$.

v.	c.	μ.	m.	$10^3 k$.
100........	0,238	23,80	0,0875	0,0839
200........	0,165	33,10	0,121	0,0831
500........	0,100	50,19	0,184	0,0834
1000........	0,068	68,00	0,250	0,0833

L'acide pyrotartrique conduit mieux que l'acide succinique.

Pyrotartrate neutre $\frac{C^5H^6K^2O^4}{2}$.

v.	c.	μ.
150................	0,545	81,7
1500................	0,607	91

Pyrotartrate acide $C^5H^7KO^4$.

c.	c.	μ.
200................	0,386	77,2
600................	0,137	82,2
2000................	0,046	92
4000................	0,025	100

Acide yrotartrique.	Potasse.	Obs.	Calc.	Écart.	Différence en centièmes.
1,000	0,000	0,238	»	»	»
0,750	0,250	0,228	0,271	0,043	16
0,667	0,333	0,270	0,316	0,046	14
0,500	0,500	0,386	0,427	0,041	9
+0,333	0,667	0,545	sel neutre.		
0,250	0,750	0,802	0,854	0,052	6
0,200	0,800	0,994	0,997	0,003	0

Mêmes conclusions que pour les acides précédents.

Acide phtalique (ortho)

$C^{16}H^6(O^4)(O^4)$, $C^6H^4 = (COOH)^2_{1,2}$

L'acide phtalique est le type des acides bibasiques de la série aromatique.

Acide phtalique $\mu_\infty = 272$, $t = 17°$.

v.	c.	μ.	m.	$10^3 k$.
100...........	0,809	80,9	0,297	1,25
200...........	0,530	106,1	0,390	1,24
500...	0,293	146,5	0,538	1,25
1000...........	0,178	178	0,655	1,24
2000...........	0,106	212	0,780	1,28

Phtalate neutre $\dfrac{C^6H^4(CO^2H)^2}{2}$.

v.	c.	μ.
150................	0,541	81,1
300................	0,278	83,4
1500................	0,060	90,0

Phtalate acide $C^8H^{\cdot}K^2O^4$.

v.	c.	μ.
200................	0,387	77,4
2000................	0,0476	95,2

Acide phtalique.	Potasse.	Obs.	Calc.	Écart.	Différence en centièmes.
1,000	0,000	0,809	»	»	»
0,750	0,250	0,517	0,632	0,115	18
0,667	0,333	0,436	0,595	0,159	27
0,500	0.500	0,387	0,550	0,163	30
+0,333	0,667	0,541	sel neutre.		
0,250	0,750	0,819	0,850	0,031	3
0,200	0,800	1,013	1,011	0,002	0

Acide camphorique

$C^{20}H^{16}(O^4)(O^4)$, $C^8H^{14} = (COOH)^2$.

L'acide camphorique ne possède pas la constitution normale d'un acide bibasique : M. Berthelot en faisait déjà la remarque en 1869 (¹); M. Friedel (²) lui attribue la

(¹) *Bull. de la Soc. chimique*, 2ᵉ série, t. II, p. 115.
(²) Même Recueil, 3ᵉ série, t. I, p. 83.

formule d'un acide alcool dont l'oxhydryle alcoolique prendrait un caractère acide à cause du voisinage d'un groupe CO.

Acide camphorique $\mu_\infty = 271$, $t = 18^\circ,2$.

v.	c.	μ.	m.	$10^3 k$.
100.......	0,1313	13,13	0,0484	0,0246
200.......	0,0914	18,27	0,0675	0,0245
500.......	0,0568	28,43	0,105	0,0246
1000.......	0,0393	39,30	0,145	0,0245

L'acide camphorique est, après les acides amidés, le plus mauvais conducteur de tous les acides étudiés ici. Il serait intéressant de voir si, conformément à la formule de constitution proposée, la valeur de k demeure constante, même au delà de $m = 0,5$, et si μ reste toujours au-dessous de la valeur limite 271, calculée pour un acide monobasique du même nombre d'atomes : malheureusement la conductibilité est trop faible pour qu'une vérification de ce genre soit possible ici.

Camphorate neutre $\frac{C^{10}H^{14}K^2O^4}{2}$.

v.	c.	μ.
150................	0,502	75,3
1500................	0,0548	82,2
3000................	0,0279	83,7

La variation de μ est un peu moins rapide ici qu'elle ne l'est d'habitude avec les acides bibasiques.

Camphorate acide $C^{10}H^{15}KO^4$.

v.	c.	μ.
200................	0,351	70,2
2000................	0,0400	80,0
4000................	0,0207	83,2

La variation de μ est assez lente pour ce dernier mélange : ce qui est d'accord avec la faible conductibilité de l'acide camphorique libre.

Acide.	Potasse.	Obs.	Calc.	Écart.	Différence en centièmes.
1,000	0,000	0,131	»	»	»
0,750	0,250	0,184	0,213	0,029	14
0,667	0,333	0,235	0,270	0,035	13
0,500	0,500	0,351	0,384	0,033	9
+0,333	0,667	0,502	sel neutre.		
0,250	0,750	0,769	0,821	0,052	6
0,200	0,800	0,968	0,971	0,003	0
0,166	0,833	1,106	1,106	0,000	0

Le calcul fait au moyen des conductibilités du sel acide, en posant $\mu_\infty = 85$, donne :

Acide.	Potasse.	Obs.	Calc.	Écart.
0,750	0,250	0,184	0,196	0,012
0,667	0,333	0,235	0,246	0,011
0,500	0,500	0,351	sel acide.	

Acides bibasiques isomères.
Premier groupe. Acides fumarique, maléique.

Acides fumarique et maléique.

$C^8H^4(O^4)(O^4)$, $C^4H^4O^4$.

Un des cas d'isomérie les plus curieux qui se présentent dans la série des composés organiques est celui des acides maléique et fumarique d'une part, itaconique, mésaconique et citraconique d'autre part.

Les deux premiers répondent à la formule d'un acide succinique non saturé $C^2H^2(CO^2H)^2$.

Les formules schématiques ordinaires reposant sur la saturation des divers atomes de carbone sont impuissantes à représenter ces cas d'isomérie, si l'on admet dans chacun de ces acides l'existence de deux carboxyles COOH.

M. Fittig a proposé d'admettre que l'un des atomes de

carbone n'est pas saturé, en sorte que les composés répondraient aux formules

Acide maléique.	Acide fumarique.
COOH | = C | CH^2 | COOH	COOH | CH || CH | COOH.

Mais cette conception n'a pas été adoptée d'une manière générale.

Aussi, renonçant aux formules planes, a-t-on appliqué à ces corps l'hypothèse de MM. Lebel et Van t'Hoff dans laquelle interviennent les positions des atomes dans l'espace. Les formules de structure seraient les suivantes :

Acide maléique.	Acide fumarique.
H–C–COOH || H–C–COOH	HOOC–C–H || H–C–COOH.

Pas plus que la précédente, cette hypothèse n'est admise par tous les chimistes et plusieurs autres formules reposant sur des groupements différents des atomes de carbone ont été proposées depuis.

Voici les conductibilités observées :

Acide fumarique $\mu_\infty = 274$, $t = 22°$.

v.	c.	μ.	m.	$10^3 k$.
100.........	0,722	72,2	0,263	0,938
133,3.......	0,613	81,7	0,298	0,949
200.........	0,482	96,4	0,352	0,956
1000.........	0,172	172	0,628	1,06
5000.........	0,053	265	»	»
10000.........	0,033	330	»	»

Acide maléique $\mu_\infty = 274$, $t = 22°$.

v.	c.	μ.	m.	$10^3 k$.
100	1,773	177,3	0,647	11,8
133,3	1,421	189,1	0,693	11,5
200	1,025	205	0,748	11,1
1000	0,252	252	0,905	10,6
5000	0,053	265	»	»
10000	0,026	260	»	»

Les nombres précédents font ressortir plusieurs différences entre les deux isomères.

1° Ni l'acide fumarique ni l'acide maléique ne se comportent comme la plupart des acides bibasiques pour lesquels la valeur de k reste constante jusqu'aux environs de $m = 0,5$ et augmente seulement ensuite.

La valeur de k augmente d'une manière continue pour l'acide fumarique; elle diminue pour l'acide maléique. Ce dernier fait paraît en rapport avec la grande conductibilité de cet acide qui est, après l'acide oxalique, le meilleur conducteur des acides étudiés.

2° La conductibilité moléculaire μ de l'acide maléique cesse d'augmenter pour une valeur assez voisine de la limite théorique 274. Cet acide se comporte donc à ce point de vue comme les acides monobasiques : à aucun moment, le second atome d'hydrogène ne semble prendre part à l'électrolyse.

La conductibilité μ de l'acide fumarique au contraire dépasse de beaucoup la valeur 274.

Il résulte de là que l'acide fumarique, beaucoup moins conducteur que son isomère dans les solutions moyennement diluées, devient meilleur conducteur dans les solutions très diluées.

Cette grande différence entre les deux isomères a déjà été remarquée par M. Ostwald, qui l'a interprétée succes-

sivement à l'avantage des formules de M. Fittig [1], puis de celles de M. Van t'Hoff [2].

Pourtant aucun de ces modes de représentation ne donne une explication satisfaisante de la dissemblance de ces deux acides et notamment du point le plus curieux : à savoir, que l'acide maléique se comporte d'après sa conductibilité comme un acide monobasique. Ces faits ne peuvent s'expliquer qu'en admettant une diversité fonctionnelle entre les deux corps : les deux fonctions acides de l'acide fumarique seraient représentées par deux carboxyles CO OH, tandis que l'une seulement des fonctions acides de l'acide maléique serait représentée par un carboxyle CO OH, la seconde résultant par exemple du voisinage d'un carbonyle CO et d'un oxhydryle alcoolique OH.

On sait, en effet, que l'hydrogène de l'oxhydryle alcoolique ou phénolique ne prend pas part à l'électrolyse : les dissolutions d'alcool ou de phénol sont isolantes ; les acides monobasiques à fonction alcoolique ou phénolique se comportent au point de vue de leur conductibilité comme des acides monobasiques simples, etc. Une formule de l'acide maléique telle que

```
CO OH – CH – CH OH
          \  /
           CO
```

ou telle que

```
CO OH – CH – CH² – CO
           \        /
             O
```

serait donc celle qui rendrait le mieux compte des faits au point de vue où nous sommes placés.

Passons maintenant à l'examen des sels.

---

(1) *Journal für prakt. Chemie*, t. XXXII, p. 362.
(2) *Zeitschrift für phys. Chem.*, t. III, p. 381.

Fumarate neutre $\frac{C^4H^2K^2O^4}{2}$.

v.	c.	μ.
200	0,439	87,8
2000	0,0482	96,4

Maléate neutre $\frac{C^4H^2K^2O^4}{2}$.

v.	c.	μ.
200	0,440	88
2000	0,0484	96,8

Les conductibilités des maléate et fumarate neutres peuvent être regardées comme identiques. Leur accroissement, en passant de la dilution $v = 200$ à $v = 2000$, est d'environ 9 unités.

Les sels acides au contraire diffèrent.

Fumarate acide $C^4H^3KO^4$.

v.	c.	μ.
300	0,306	91,8
900	0,123	110,7
3000	0,0505	151,5
6000	0,0303	181,8

Maléate acide $C^4H^3KO^4$.

v.	c.	μ.
300	0,274	82,2
900	0,0975	87,7
3000	0,0333	100
6000	0,0190	114

L'accroissement est plus grand pour le fumarate acide que pour le maléate, ce qui s'explique par la dissociation partielle du sel acide en sel neutre et acide libre. Dans les derniers nombres des Tableaux précédents, en effet, les fumarate et maléate acides peuvent être regardés comme en majeure partie dissociés. Or la conductibilité de l'acide

maléique à partir de $v = 1000$ n'augmente plus que très peu, tandis que celle de l'acide fumarique continue à augmenter rapidement. Ceci explique naturellement que la conductibilité du fumarate acide augmente pour les dernières dilutions des deux Tableaux précédents beaucoup plus vite que celle du maléate.

Passons maintenant à l'examen des mélanges.

Acide fumarique $\frac{1}{200}$ moléc.	Potasse.	Observé.	Calculé.	Écart.	Différence en centièmes.
1,000	0,000	0,482	»	»	»
0,750	0,250	0,300	0,442	0,142	32
0,667	0,333	0,306	0,400	0,094	23
0,500	0,500	0,439	sel neutre	»	»
0,333	0,667	0,851	0,886	0,035	4
0.250	0,750	1,077	1,083	0,006	0

Acide maléique $\frac{1}{200}$ moléc.	Potasse.	Observé.	Calculé.	Écart.	Différence en centièmes.
1,000	0,000	1,025	»	»	»
0,750	0,250	0,355	0,724	0,369	51
0,667	0,333	0,274	0,627	0,353	56
0,500	0,500	0,440	sel neutre	»	»
0,333	0,667	0,852	0,886	34	4
0,250	0,750	1,075	1,083	8	0

On voit, en comparant les deux Tableaux précédents, que les conductibilités des liqueurs neutres et alcalines se confondent. Ces dernières présentent par rapport au calcul l'abaissement que nous avons trouvé partout.

Mais les mélanges acides présentent des différences considérables, qui établissent une distinction tranchée entre les deux isomères.

Partons des deux mélanges neutres correspondants de maléate et de fumarate. Les conductibilités de ces deux mélanges sont les mêmes. Ajoutons au premier $\frac{1}{100}$ équivalent d'acide maléique dont la conductibilité est 1,025,

au second $\frac{1}{100}$ équivalent d'acide fumarique, dont la conductibilité est égale à 0,482, c'est-à-dire plus de moitié plus faible. Malgré cette différence, la conductibilité du premier mélange tombe notablement au-dessous de celle du second. Il en résulte donc que l'équivalent d'acide ajouté au sel neutre a une action beaucoup plus grande dans le cas de l'acide maléique que dans celui de l'acide fumarique.

Ce résultat se traduit par l'abaissement calculé dans les Tableaux précédents. Cet abaissement correspond à la formation du sel acide. Il est voisin de $\frac{1}{4}$ pour l'acide fumarique; il dépasse $\frac{1}{2}$ pour l'acide maléique. Il y a là une confirmation de ce qui a été dit plus haut sur la dissemblance profonde de la seconde fonction acide des deux isomères.

Ce résultat peut être mis en évidence par l'autre mode de calcul donné page 49.

On calculera la conductibilité du mélange correspondant au sel acide par proportionnalité entre celles du mélange précédent et celle de la potasse. Elle sera égale à $\frac{1}{9}(1,780 + 8 \times 0,355)$ ou 0,513. Le nombre observé est 0,274; $\Delta = 0,239$, et ainsi de suite.

Acide maléique.	Potasse.	Observé.	Calculé.	Δ.
0,750	0,250	0,355	»	»
0,667	0,333	0,274	0,513	0,239
0,500	0,500	0,440	0,650	0,210
0,333	0,667	0,852	0,886	0,034

Acide fumarique.	Potasse.	Observé.	Calculé.	Δ.
0,750	0,250	0,300	»	»
0,667	0,333	0,306	0,464	0,158
0,500	0,500	0,439	0,674	0,235
0,333	0,667	0,851	0,886	0,035

Les différences Δ relatives aux mélanges acides qui se correspondent ont des valeurs extrêmement différentes pour les deux isomères.

3° Acides bibasiques isomères.
Deuxième groupe. Acides citraconique, mésaconique, itaconique.

Acides citraconique, mésaconique, itaconique.

$C^{10}H^6O^8$, $C^5H^6O^4$.

Ces trois acides ont la formule de l'acide pyrotartrique non saturé. Ils offrent donc un cas d'isomérie semblable à celui des acides fumarique et maléique. M. Fittig a proposé de leur attribuer les formules

Acide citraconique.	Acide mésaconique.	Acide itaconique.
CH^3	CH^3	CH^2
|	|	‖
HC–COOH	C–COOH	C–COOH
|	‖	|
=C–COOH.	CH–COOH	CH^2–COOH

L'acide citraconique aurait deux valences libres.

Dans la théorie de MM. Le Bel et Van t'Hoff, les formules des trois composés sont

Acide citraconique.	Acide mésaconique.	Acide itaconique.
CH^3–C–COOH	HCOO–C–CH^3	CH^2= C–COOH
‖	‖	|
H–C–COOH	H–C–COOH	H^2C–COOH.

Les acides citraconique et mésaconique présenteraient une isomérie dans l'espace pareille à celle des acides maléique et fumarique. Quant au troisième isomère, l'acide itaconique, sa formule serait assez différente; il dériverait directement de l'acide succinique par substitution de CH^2 à H^2.

Voici les conductibilités observées :

Acide citraconique : $\mu_\infty = 273$, $t = 17°$.

v.	c.	μ.	m.	$10^3 k$.
100	1,220	122	0,447	3,61
133,3	1,010	134,7	0,493	3,59
200	0,765	153	0,560	3,56
1000	0,221	221	0,810	3,45
5000	0,052	260	0,952	»
10000	0,026	260	»	»

Acide mésaconique : $\mu_\infty = 273$, $t = 17°$.

v.	c.	μ.	m.	$10^3 k$.
100	0,671	67,1	0,246	0,802
133,3	0,569	75,9	0,278	0,800
200	0,448	89,72	0,329	0,806
1000	0,160	160	0,586	0,829
5000	0,046	230	0,842	0,897
10000	0,027	270	0,970	»

Les acides citraconique et mésaconique présentent dans leurs conductibilités des différences analogues à celles des acides maléique et fumarique, mais moins tranchées.

1° L'acide citraconique ne semble pas plus que l'acide maléique suivre d'une manière exacte la loi

$$\frac{m^2}{(1 - m)v} = \text{const}.$$

Les valeurs de $1000k$ inscrites dans la dernière colonne du Tableau décroissent lentement. L'écart est toutefois assez faible et ne dépasse pas de beaucoup les erreurs d'expérience. La conductibilité de l'acide atteint sa valeur limite pour une dilution de $\frac{1}{5000}$ environ. Au delà, elle ne semble plus croître. L'acide se comporterait donc comme un acide monobasique. Toutes ces particularités ont précisément été signalées pour l'acide maléique.

2° En ce qui concerne l'acide mésaconique, k augmente, au moins à partir de $m = 0,5$, comme il arrive en général

aux acides bibasiques; μ dépasse la valeur limite 273. Par suite, les conductibilités de l'acide mésaconique, inférieures à celles de l'acide citraconique pour les faibles dilutions, les rejoignent et les dépassent même pour les dernières dilutions observées. Toutefois, il faut remarquer que la valeur de k correspondant à $v = 5000$ ne saurait être déterminée avec précision. En effet, m étant voisin de l'unité, de très faibles variations de μ entraînent des variations considérables de k. Si au lieu de $\mu = 230$ on avait $\mu = 226,6$, la valeur de k serait égale à 0,810 au lieu de 0,897.

Acide itaconique : $\mu_\infty = 273$, $t = 17°$.

v.	c.	μ.	m.	$10^3 k$.
100	0,309	30,9	0,113	0,144
133,3	0,263	35,1	0,129	0,142
200	0,213	42,6	0,156	0,144
1000	0,0862	86,2	0,315	0,144
5000	0,0340	172	0,630	0,214
10000	0,0196	196	0,720	»

Les conductibilités de cet acide s'accroissent d'une manière tout à fait régulière. k reste constant au-dessous de $m = 0,5$ et augmente ensuite.

Passons à l'examen des mélanges.

Acide citraconique. $\frac{1}{200}$ molèc.	Potasse.	Obs.	Calc.	Écart.	Différence en centièmes.
1,000	0,000	0,767	»	»	»
0,750	0,250	0,349	0,562	0,213	38
0,666	0,333	0,262	0,511	0,249	49
0,500	0,500	0,424	sel neutre	»	»
0,333	0,666	0,832	0,876	0,044	5
0,250	0,750	1,060	1,069	0,009	1
0,200	0,800	1,200	1,204	0,004	0

Acide mésaconique. $\frac{1}{200}$ moléc.	Potasse.	Obs.	Calc.	Écart.	Différence en centièmes.
1,000	0,000	0,447	»	»	»
0,750	0,250	0,266	0,367	0,101	28
0,666	0,333	0,277	0,381	0,104	27
0,500	0,500	0,425	»	»	»
0,333	0,666	0,833	0,876	0,043	5
0,250	0,750	1,061	1,069	0,008	1

On pourrait répéter ici ce qui a été dit plus haut à propos des acides maléique et fumarique.

Les conductibilités des liqueurs neutres sont les mêmes; mais, bien que la conductibilité de l'acide citraconique soit très supérieure à celle de l'acide mésaconique, celle du citraconate acide est inférieure à celle du mésaconate acide.

Les conductibilités des mélanges font ressortir le parallélisme qui existe au point de vue de la neutralisation entre les acides citraconique et maléique d'une part, fumarique et mésaconique d'autre part.

Les calculs faits plus haut montrent que les abaissements de conductibilité correspondant à la formation des sels acides sont voisins de $\frac{1}{2}$ pour les acides maléique et citraconique, de $\frac{1}{4}$ pour les acides fumarique et mésaconique.

La représentation graphique montre clairement ce parallélisme : ainsi qu'il résulte des valeurs successives des différences Δ, calculées de la même manière que pour les acides fumarique et maléique.

Acide citraconique.	Potasse.	Obs.	Calc.	Δ.
0,750	0,250	0,349	»	»
0,666	0,333	0,262	0,508	0,246
0,500	0,500	0,424	0,641	0,217
0,333	0,666	0,832	0,876	0,044

Acide mésaconique.	Potasse.	Obs.	Calc.	Δ.
0,750	0,250	0,266	»	»
0,666	0,333	0,277	0,434	0,157
0,500	0,500	0,425	0,652	0,227
0,333	0,666	0,833	0,876	0,042

Il suffit de comparer les différences Δ à celles qui se trouvent page 65 pour voir qu'elles sont presque les mêmes pour les acides maléique et citraconique d'une part, fumarique et mésaconique d'autre part, résultat qui ressort d'autant mieux qu'elles diffèrent complètement de l'un de ces acides à son isomère.

Acide maléique........	0,239	0,210
Acide citraconique.....	0,246	0,217
Acide fumarique......	0,158	0,235
Acide mésaconique.....	0,157	0,227

Acide itaconique.	Potasse.	Obs.	Calc.	Écart.	Différence en centièmes.
1,000	0,000	0,213	»	»	»
0,750	0,250	0,210	0,260	0,050	0,192
0,666	0,333	0,260	0,311	0,051	0,164
+ 0,500	0,500	0,423	»	»	» +sel neutre.
0,333	0,666	0,829	0,875	0,046	5
0,250	0,750	1,058	1,068	0,010	1
0,200	0.800	1,198	1,204	0,006	0

CHAPITRE III.

ACIDES TRIBASIQUES A FONCTION SIMPLE.

Acides tribasiques en général.

Les indications sont données dans le même ordre que pour les acides bibasiques.

La conductibilité μ est rapportée à la molécule RH^3 pour l'acide, à l'équivalent $\frac{RK^3}{3}$ pour le sel neutre.

Il y a lieu de faire pour l'acide libre des observations analogues à celles qui ont été présentées plus haut pour les acides bibasiques, en ce qui concerne les conductibilités moléculaires. La quantité d'acide comparable à 1 équivalent d'acide monobasique est, même dans les solutions moyennes, 1 molécule RH^3. L'accroissement de conductibilité, jusqu'au voisinage de $m = 0,5$, se fait suivant la formule $\frac{m^2}{(1-m)v} = k$, qui convient aux acides monobasiques, et dans laquelle on donne à μ_∞ une valeur voisine de 275, comme pour ceux-ci; mais, pour des solutions plus étendues, μ augmente plus rapidement.

Il résulte de la comparaison des conductibilités de l'acide aconitique à celles de l'acide oxalique aux diverses dilutions, que l'acide tribasique, d'abord moins bon conducteur que l'acide bibasique, devient meilleur conducteur dans des liqueurs extrêmement diluées: ce qu'on pourrrait expliquer en admettant que pour ces dilutions l'électrolyse tend à se faire suivant le schéma $\frac{RH^3}{3} = \frac{R}{3} + H$.

En ce qui concerne les sels acides, ils sont partiellement dissociés, comme dans le cas des acides bibasiques; mais on remarquera qu'il y a ici non plus un, mais deux sels acides, en sorte que les mélanges acides contiennent en général les quatre corps RH^3, RKH^2, RK^2H, RK^3.

En raison de l'existence du second sel acide, l'action d'excès croissants d'acide ajoutés au sel neutre se prolongera plus longtemps que pour les acides bibasiques.

Par suite, les conductibilités se trouveront encore plus fortement abaissées. C'est ce que l'on peut mettre en évidence, indépendamment de tout calcul, de la manière suivante. Considérons un acide monobasique, un acide bibasique et un acide tribasique, dont les conductibilités rapportées aux équivalents soient les mêmes pour l'acide libre et pour le sel. Partons de l'acide libre et ajoutons-lui des excès croissants d'alcali jusqu'à le neutraliser : le point

de départ et le point d'arrivée sont les mêmes pour les trois corps; seulement, dans l'intervalle, les conductibilités de l'acide monobasique sont supérieures à celles de l'acide bibasique qui se tiennent elles-mêmes au-dessus de celles de l'acide tribasique. Si l'on a recours à la représentation graphique, on voit que les trois courbes ont deux points communs, pour $y = 0$, $y = 0,5$: ce sont ceux qui correspondent à l'acide et au sel neutre; entre ces deux ordonnées, les courbes se rapprochent d'autant plus de l'axe Oy que le degré de basicité de l'acide est plus élevé.

Or les trois acides formique (monobasique), malique (bibasique) et citrique (tribasique) offrent des conductibilités assez rapprochées pour que cette comparaison soit possible. Voici les nombres observés :

Acide		Acide		
$\frac{1}{100}$ équivalent.	Potasse.	formique.	malique.	citrique.
0,500	0,500	0,438	0,432	0,444
0,667	0,333	0,347	0,274	0,272
0,750	0,250	0,319	0,234	0,211
1,000	0,000	0,384	0,330	0,348

Dès l'addition du deuxième équivalent d'acide, les conductibilités des acides malique et citrique tombent au-dessous de celle de l'acide formique. L'addition d'un troisième équivalent abaisse celle de l'acide citrique au-dessous de celle de l'acide malique, bien que les conductibilités de l'acide libre et du sel neutre soient un peu plus grandes.

Acide tricarballylique

$$C^{12}H^{8}(O^{4})^{3},\quad \begin{array}{l} CH^{2}-COOH \\ | \\ CH\ -COOH \\ | \\ CH^{2}-COOH. \end{array}$$

L'acide tricarballylique est un acide tribasique complet à fonction simple.

Voici les conductibilités observées :

Acide carballylique : $\mu_\infty = 270$, $t = 15°,3$.

v.	c.	μ.	m.	$10^3 k$.
50.........	0,5384	26,92	0,0997	0,220
100.........	0,3717	37,17	0,1376	0,220
150.........	0,2986	44,80	0,166	0,220
200.........	0,2555	51,10	0,189	0,220
300.........	0,2038	61,14	0,226	0,220
500.........	0,1523	76,15	0,282	0,221
1000.........	0,1007	100,7	0,373	0,221
3000.........	0,0515	154,5	0,572	0,262

Cet acide se comporte d'une manière analogue aux acides bibasiques. Tant que m reste au-dessous de 0,5, c'est-à-dire tant que la conductibilité moléculaire de l'acide n'atteint pas la moitié de la valeur limite théorique, l'accroissement de conductibilité se fait exactement suivant la formule $\frac{m^2}{(1-m)v}$ qui convient aux acides monobasiques. Puis, m ayant dépassé la valeur 0,5, la conductibilité croît plus rapidement que ne le comporte la formule.

L'acide tricarballylique forme avec la potasse trois séries de sels : le sel neutre $C^6H^5K^3O^6$, et les deux sels acides $C^6H^6K^2O^6$ et $C^6H^7KO^6$.

J'ai pris les conductibilités des mélanges d'acides et de potasse faits dans les proportions qui répondent aux composés suivants :

Sel neutre $\frac{C^6H^5K^3O^6}{3}$.

v.	c.	μ.
200.........	0,446	89,2
2000.........	0,0479	95,8

Sel acide $C^6H^7KO^6$.

v.	c.	μ.
400.........	0,202	89,8
2000.........	0,0518	103,6
4000.........	0,0292	116,8

Enfin, des mesures analogues ont été faites sur le mélange intermédiaire aux précédents

$$2\frac{C^6H^8O^6}{3} + KOH.$$

v.	c.	μ.
300........	0,267	88,1
1500........	0,0592	88,8
3000........	0,0331	99,3

La conductibilité de tels mélanges augmente d'autant plus rapidement qu'ils contiennent une plus forte proportion d'acide.

Voici les résultats obtenus avec les mélanges d'acide et de potasse :

Acide. $\frac{1}{300}$ molécule.	Potasse.	Obs.	Calc.	Écart.	Différence en centièmes.
0,100	0.000	0,204	»	»	»
0,900	0.100	0,154	0,195	0,041	21,0
0,850	0,150	0,156	0,208	0,052	25,0
0,800	0,200	0,173	0,236	0,063	26,7
0,750	0,250	0,202	0,266	0,064	24,0
0,667	0,333	0,267	0,320	0,053	16,5
+0,500	0,500	0,446	.....	.....	....+ sel neutre
0,333	0,667	0,843	0,891	0,048	5,4
0,250	0,750	1,058	1.077	0,019	1,7
0,200	0,800	1,192	1,202	0,010	0,8
0,000	1,000	1,780			

Si l'on ajoute au sel neutre un excès d'alcali, le premier équivalent de potasse en excès produit encore une action appréciable : l'abaissement de conductibilité qui lui est dû est de 5 pour 100. L'action du deuxième équivalent est beaucoup plus faible.

Si l'on ajoute au sel neutre un excès d'acide, les abaissements de conductibilité successifs dus à la première, à la deuxième et à la troisième molécule surajoutées sont

de 16 pour 100, 24 pour 100, 27 pour 100. Ils répondent à la formation des deux sels acides partiellement dissociés.

Acide aconitique

$$C^{12}H^{6}O^{12}, \quad \begin{array}{l} CH^2-COOH \\ \mid \\ C \quad -COOH \\ \parallel \\ CH \;-COOH. \end{array}$$

L'acide aconitique est un acide tribasique incomplet à fonction simple; il dérive de l'acide carballylique par perte de H^2.

Acide aconitique : $\mu_\infty = 270$, $t = 19°$.

v.	c.	μ.	m.	$10^3 k$.
100.........	0,817	81,7	0,3026	1,30
133,3.......	0,687	91,5	0,3970	1,30
200.........	0,536	107,2	0,3388	1,30
400.........	0,349	139	0,5170	1,38
1000........	0,187	187	0,692	1,55
5000.........	0,057	285		
10000.........	0,035	350		
20000.........	0,022	440		

L'acide aconitique est meilleur conducteur que l'acide carballylique; sa conductibilité augmente régulièrement suivant la loi qui convient aux acides monobasiques jusqu'à $m = 0,5$ environ; après quoi elle augmente plus vite, ainsi que le montrent les valeurs de $10^3 k$, inscrites dans la dernière colonne.

Même aux dernières valeurs observées, la conductibilité de l'acide aconitique est loin d'avoir atteint sa valeur limite.

Aconitate neutre $\dfrac{C^6H^3K^3O^6}{2}$.

v.	c.	μ.
133,3.......	0,652	86,9
266,6.......	0,338	90,1
1333.........	0,073	97,3

La conductibilité de ce sel augmente d'environ 10 unités quand on passe de $v = 133$ à $v = 1333$. Cette variation est du même ordre que celle des sels des acides bibasiques.

Acide aconitique. $\frac{1}{100}$ molécule.	Potasse.	Observé.	Calculé.	Écart.	Différence en centièmes.
1,000	0,000	0,817	»	»	»
0,750	0,250	0,532	0,676	0,144	21,3
0,667	0,333	0,468	0,653	0,185	28,3
0,500	0,500	0,425	0,627	0,202	32,2
0,333	0,667	0,545	0,628	0,093	14,5
+0,250	0,750	0,650 + sel neutre		»	»
0,200	0,800	0,816	0,876	0,060	6,6
0,167	0,833	0,965	0,976	0,011	1,3

Mêmes conclusions que pour l'acide carballylique.

CHAPITRE IV.

ACIDE HEXABASIQUE A FONCTION SIMPLE.

Acide mellique

$C^{24}H^6(O^4)^6$, $C^6(COOH)^6$.

L'acide mellique est un acide hexabasique dérivé de la benzine $C^{12}H^6$ par l'addition six fois répétée de l'acide carbonique C^2O^4, ou, ce qui revient au même, par la substitution de six carboxyles COOH à six atomes d'hydrogène. C'est le terme extrême de la série dont le premier terme est l'acide benzoïque, le second l'acide phtalique, etc.

Acide mellique.

$t = 10°$.

v.	c.	μ.
100	3,787	378,7
400	1,223	489,2
1000	0,564	564

Cet acide appartient aux bons conducteurs, en raison des nombreux groupes COOH qu'il renferme.

D'ailleurs l'accroissement de μ est très loin d'être terminé aux dernières dilutions examinées.

Mellate neutre $\frac{C^{12}K^{6}O^{12}}{6}$.

v.	*c.*	μ.
116,6	0,677	79,0

Voici les conductibilités des mélanges en diverses proportions avec la potasse :

Acide mellique. $\frac{1}{100}$ molécule.	Potasse.	
1,000	0,000	3,787
0,500	0,500	1,482
0,333	0,667	0,766
0,250	0,750	0,623
0,200	0,800	0,650
0,166	0,834	0,664
0,143	0,857	0,677
0,125	0,875	0,795
0.111	0,889	0,896
0,000	1,000	1,815

Si à une molécule d'acide mellique on ajoute successivement 1, 2, 3, 4, ... molécules de potasse, la conductibilité diminue en valeur absolue jusqu'à la troisième molécule; après quoi elle se relève d'abord lentement, jusqu'au moment où la neutralité est atteinte, et rapidement ensuite.

Des mesures analogues faites sur des mélanges d'acide mellique et de soude donnent le même résultat.

Les nombres précédents permettent de reconnaître le degré de basicité de l'acide mellique, son poids moléculaire étant connu.

Il suffit de calculer la conductibilité de chacun des mé-

langes successifs d'après celle du mélange précédent et de la potasse, et de comparer les nombres ainsi calculés aux nombres observés.

Acide.	Potasse.	Obs.	Calc.	Δ.
0,500	0,500	1,482	»	»
0,333	0,667	0,766	1,593	0,827
0,250	0,750	0,623	1,028	0,405
0,200	0,800	0,650	0,861	0,211
0,166	0,834	0,664	0,844	0,180
0,143	0,857	0,677	0,828	0,150
0,125	0,875	0,795	0,819	0,024
0,111	0,889	0,896	0,908	0,012
0,000	1,000	1,815	»	»

Les valeurs successives de Δ mettent bien en lumière les six basicités de l'acide mellique : on voit que Δ tombe brusquement, après la sixième molécule, à une valeur très faible.

Pas plus, d'ailleurs, que pour les autres acides observés, cette valeur n'est rigoureusement nulle : l'action de la potasse après la neutralisation étant sans doute attribuable aux mêmes causes.

Je rappellerai que les quantités de chaleur dégagées par la saturation successive des six basicités de l'acide mellique par la soude sont (¹) :

$$14^{cal},64, \quad 14^{cal},64, \quad 14^{cal},52, \quad 13^{cal},48, \quad 12^{cal},72, \quad 12^{cal},68.$$

Elles vont en diminuant, et les trois derniers nombres sont sensiblement inférieurs aux trois premiers.

(¹) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. VII, p. 193.

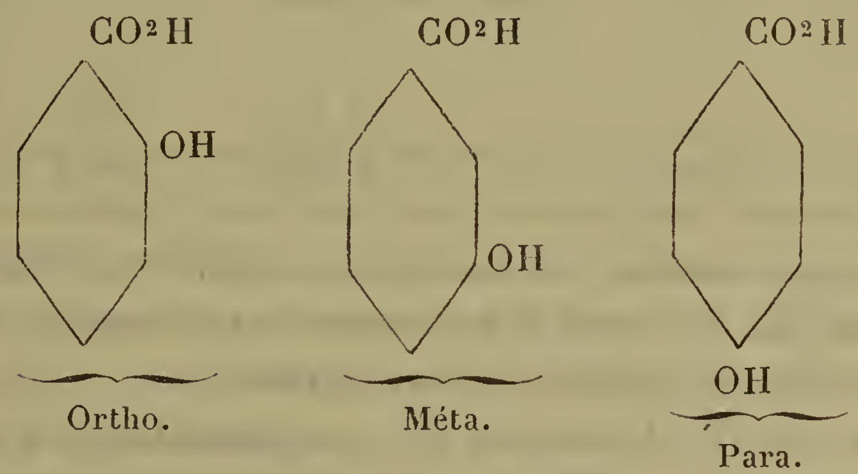
CHAPITRE V.

ACIDES PHÉNOLS.

Acides oxybenzoïques.

Les acides oxybenzoïques dérivent de l'acide benzoïque par l'addition d'une fonction phénol à la fonction acide de celui-ci.

Ils présentent l'isomérie caractéristique de la série benzénique; ils sont au nombre de trois : l'acide salicylique (ortho-oxybenzoïque), l'acide méta-oxybenzoïque, l'acide para-oxybenzoïque.



Ils forment deux séries de sels :

1° Des sels neutres, monobasiques, répondant à la fonction acide seule

$$OH.C^6H^4.CO^2K;$$

2° Des sels basiques, répondant à la fois à la fonction acide et à la fonction phénol

$$OK.C^6H^4.CO^2K.$$

La fonction phénol présentant certaines analogies avec la fonction acide, il suit de là que ces acides sont comparables, sous un certain point de vue, aux acides bibasiques; mais ils s'en distinguent très nettement à d'autres égards. C'est ce qui ressortira de l'examen des conductibilités.

Acide salicylique

$C^{14}H^{4}(H^{2}O^{2})(O^{4})$, $CO^{2}H_{(1)}-C^{6}H^{4}-OH_{(2)}$.

Acide salicylique : $\mu_{\infty} = 276$, $t = 17°$.

v.	c.	μ.	m.	$10^{3}k$.
100.........	0,751	75,10	0,272	1,01
200.........	0,497	99,40	0,360	1,01
400.........	0,322	128,7	0,466	1,02
1000.........	0,171	171,2	0,620	1,01

L'acide salicylique conduit environ trois fois mieux que l'acide benzoïque.

Salicylate neutre.

v.	c.	μ.
200.............	0,367	73,4
2000.............	0,0402	80,4

L'augmentation de la conductibilité moléculaire, en passant de $v = 200$ à $v = 2000$, est d'environ 7 unités, c'est-à-dire de $\frac{1}{10}$ de la valeur initiale.

J'ai mesuré également les conductibilités du salicylate basique à diverses dilutions.

v.	c.	μ.
300.............	0,794	238
500.............	0,392	196
1000.............	0,188	188
1500.............	0,133	199
3000.............	0,068	204

La conductibilité moléculaire de ce sel présente une particularité curieuse : au lieu d'augmenter d'une manière continue avec la dilution, elle diminue pour passer par un minimum et se relever légèrement ensuite. Cette anomalie ne peut guère s'expliquer que par un changement dans la nature de l'électrolyte dû à l'action dissociatrice de l'eau.

Je donne dans le Tableau suivant les conductibilités des mélanges d'acide salicylique et de potasse.

Acide.	Potasse.	Obs.	Calc.	Écart.	Différence en centièmes.
1,000	0,000	0,751	»	»	»
0,900	0,100	0,627	0,635	0,008	1,2
0,850	0,150	0,576	0,590	0,014	2,3
0,800	0,200	0,525	0,544	0,019	3,5
0,750	0,250	0,481	0,503	0,022	4,4
0,667	0,333	0,425	0,444	0,016	4,2
0,500	0,500	0,367	sel neutre	»	»
0,333	0,667	0,794	0,838	0,044	5,2
0,250	0,750	1,040	1,073	0,033	3,1

Quand on ajoute au sel neutre des excès croissants d'acide, la conductibilité ne peut se calculer comme celle d'un simple mélange. Les nombres observés sont inférieurs de 4 pour 100 aux nombres calculés. Il semble donc qu'un excès d'acide ait une action marquée, comme dans le cas de l'acide formique.

Si au sel neutre on ajoute une molécule de potasse, la conductibilité observée est inférieure à la conductibilité calculée; mais cet abaissement n'est pas plus notable que dans le cas des acides monobasiques précédemment examinés.

La fonction phénol joue donc dans l'acide salicylique un rôle très effacé, ou, ce qui revient au même, le salicylate basique peut être regardé comme presque entièrement dissocié.

Acide méta-oxybenzoïque

$C^{14}H^4(H^2O^2)(O^4)$, $CO^2H_{(1)}-C^6H^4-OH_{(3)}$.

L'hydroxyle OH se trouve dans la position méta.

Acide méta : $\mu_\infty = 275$, $t = 17°$.

	c.	μ.	m.	$10^3 k$.
100.	0,252	25,22	0,0917	0,0926
200.	0,175	35,00	0,1273	0,0929
400.	0,120	48,12	0,1750	0,0928
1000.	0,072	71,91	0,2615	0,0924

Cet acide est beaucoup moins bon conducteur que l'acide salicylique; mais il conduit un peu mieux que l'acide benzoïque.

Les conductibilités du sel neutre sont :

v.	c.	μ.
200.	0,359	71,8
2000	0,0396	79

L'augmentation de conductibilité est environ la même que pour le salicylate neutre.

Les conductibilités du sel basique sont :

v.	c.	μ.
300.	0,566	170
3000.	0,062	186

La conductibilité du sel basique croît régulièrement; de $v = 300$ à $v = 3000$ elle augmente de la dixième partie de sa valeur initiale :

Acide.	Potasse.	Obs.	Calc.	Écart.
1,000	0,000	0,252	»	»
0,750	0,250	0,233	0,233	0,000
0,667	0,333	0,268	0,269	0,001
0,500	0,500	0,359	sel neutre	»
0,333	0,667	0,566	0,832	0,266
0,250	0,750	0,830	0,869	0,039
0,200	0,800	1,013	1,020	0,007
0,000	1,000	1,780	»	»

Les conductibilités des liqueurs acides se calculent exac-

tement comme celles de simples mélanges d'acide et de sel neutre.

Mais, quand au sel neutre on ajoute 1 molécule de potasse, la conductibilité observée est très inférieure à la moyenne. Celle-ci, en effet, est égale à 0,832. Le nombre observé est 0,566. L'écart est 0,266. La conductibilité est inférieure d'un tiers à la conductibilité calculée. La seconde molécule de potasse a donc une action très forte, c'est-à-dire que la fonction phénol subsiste, même en liqueur très étendue, à côté de la fonction acide, et joue un rôle analogue à celle-ci. Il y a formation d'un sel basique, qui existe dans la liqueur et n'est pas dissocié en alcali et sel neutre.

Si l'on ajoute ensuite au sel basique un excès de potasse, l'action est comparable à celle qu'on observe avec les sels neutres des acides à fonction simple. L'abaissement de conductibilité qui en résulte est de 4 à 5 pour 100 pour la première molécule ; il est inférieur à 1 pour 100 pour la seconde.

Ces phénomènes sont rendus très manifestes par la représentation graphique. La portion de la courbe située au-dessous de la droite $y = 0,50$, au lieu de se diriger presque en ligne droite vers le point correspondant à la potasse ($x = 1,78, y = 1$), s'en écarte d'abord, et ce n'est qu'à partir de la valeur $y = 0,66$ qu'elle prend cette nouvelle allure.

On peut résumer ce qui précède en disant que l'acide méta-oxybenzoïque se comporte comme un acide bibasique. Il faut toutefois remarquer que ce n'est pas une assimilation complète, et que, même sans invoquer d'autres considérations que celles que nous fournissent les conductibilités, nous pouvons distinguer cet acide des acides bibasiques véritables. Pour ces derniers, en effet, l'action de la potasse s'arrête après la formation du sel neutre ; ici elle s'arrête après la formation du sel $C^6H^4.CO^2K.OK$. Si donc nous

avions affaire à un acide bibasique, ce sel serait le sel neutre. Mais alors le sel $C^6H^4.CO^2K.OH$ serait un sel acide, partiellement dissocié dans sa dissolution. Or l'expérience montre que c'est un véritable sel neutre, stable et non décomposé par l'eau, car : 1° la variation de sa conductibilité μ est normale; 2° elle permet de calculer exactement les conductibilités des mélanges acides.

Il y a là un ensemble de propriétés dont les unes rapprochent l'acide méta-oxybenzoïque des acides monobasiques, tandis que les autres le rapprochent des acides bibasiques. Nous retrouverons des faits analogues à propos d'un acide bibasique singulier : l'*acide aspartique*.

Acide para-oxybenzoïque

$CO^2H_{(1)}-C^6H^4-OH_{(4)}$.

$\mu_\infty = 273$, $t = 17°$.

v.	c.	μ.	m.	10^3k.
100.....	0,143	14,30	0,052	0,0288
200.....	0,100	20,00	0,073	0,0287
400.....	0,070	28,00	0,102	0,0289
1000.....	0,0426	42,60	0,156	0,0288

Non seulement la conductibilité de cet acide n'atteint pas celle de ses deux isomères, mais elle est d'un tiers inférieure à celle de l'acide benzoïque.

Para-oxybenzoate neutre de potasse.

v.	c.	μ.
200.......	0,351	70,2
2000.......	0,039	78,0

La variation de conductibilité est normale.

Para-oxybenzoate basique de potasse.

v.	c.	μ.
300.......	0,542	162,6
3000.......	0,059	177

La conductibilité croît régulièrement comme pour le méta-oxybenzoate.

Les conductibilités des mélanges sont les suivantes :

Acide.	Potasse.	Obs.	Calc.	Δ.
1,00	0,00	0,143	»	»
0,75	0,25	0,195	0,194	0,001
0,66	0,33	0,245	0,246	0,001
0,50	0,50	0,351	»	»
0,33	0,66	0,542	0,827	0,285
0,25	0,75	0,797	0,851	0,054
0,20	0,80	0,993	0,995	0,002

Mêmes conclusions que pour l'acide méta-oxybenzoïque.

Les liqueurs acides représentent de simples mélanges de sel neutre et d'acide.

La fonction phénol se manifeste de la même manière et produit même un abaissement de la conductibilité du même ordre.

Les observations précédentes nous offrent un exemple remarquable de la concordance de la méthode électrique avec les méthodes thermochimiques.

En se neutralisant par la soude, l'acide salicylique dégage avec le premier équivalent de soude $12^{cal},8$, c'est-à-dire à peu près autant que l'acide acétique; mais, au contact d'un second équivalent, il ne dégage plus que $0^{cal},68$. Encore ce chiffre est-il d'autant plus faible que la liqueur est plus étendue.

Les deux acides méta et para se comportent tout différemment. Dans la combinaison de l'acide méta-oxybenzoïque avec la soude diluée, le premier équivalent dégage $12^{cal},99$, c'est-à-dire autant qu'un acide monobasique ordinaire, et le second $8^{cal},8$, c'est-à-dire à peu près autant que le phénol s'unissant à un alcali.

Il en est de même de l'acide para-oxybenzoïque, qui dégage $12^{cal},73$ avec le premier équivalent de soude et $8^{cal},76$ avec le second (¹).

(¹) BERTHELOT et WERNER, *Ann. de Chimie,* 6e série, t. VII, p. 145.

CHAPITRE VI.

ACIDES ALCOOLS.

Monobasique : glycolique.
Bibasiques : malique, tartriques.
Tribasique : citrique.

Acides alcools.

Les acides alcools monobasiques et mono-alcooliques engendrent deux séries de sels :

1° Une série de sels normaux monobasiques, préparés à la manière ordinaire, tels que les glycolates normaux;

2° Une série de sels bibasiques, préparés en traitant les premiers par les agents propres à fournir des alcoolates alcalins : tels sont les glycolates bibasiques.

Ces derniers corps sont décomposés progressivement par l'eau, comme les alcoolates alcalins.

Les acides alcools polybasiques et polyalcooliques engendrent de même les divers sels dérivés de leurs diverses fonctions.

Acide glycolique

$C^4H^2(H^2O^2)(O^4)$, $CH^2OH.COOH$.

L'acide glycolique réunit les fonctions d'acide monobasique et d'alcool primaire. Il dérive du glycol par oxydation.

Acide glycolique : $\mu_\infty = 280$, $t = 17°$.

v.	c.	μ.	m.	$10^3 k$.
100.....	0,331	33,1	0,118	0,157
200.....	0,224	44,81	0,160	0,157
500.....	0,136	68,01	0,243	0,156
1000.....	0,091	91,0	0,335	0,156
5000.....	0,0314	157	0,560	»
10000.....	0,0182	182	0,650	»

Acide glycolique.	Potasse.	Obs.	Calc.	Écart.
1,000	0,000	0,331	»	»
0,750	0,250	0,276	0,276	0,000
0,666	0,333	0,304	0,303	0,000
0,500	0,500	0,385	Sel neutre.	»
0,333	0,666	0,803	0,850	0,047
0,250	0,750	1,045	1,047	0,002

L'acide glycolique conduit environ trois fois mieux que l'acide acétique ; mais la conductibilité du glycolate est très voisine de celle de l'acétate.

L'étude des mélanges montre que cet acide dissous se comporte exactement comme un acide monobasique simple.

La différence Δ, correspondant à l'action de l'excès de potasse ajouté au sel neutre, est à peine plus forte que celle qui a été observée pour l'acide formique ou l'acide acétique. Il en résulte que, dans les liqueurs très étendues qui sont étudiées ici, la fonction alcoolique ne se manifeste plus. En d'autres termes, l'alcoolate alcalin est entièrement dissocié par la dilution. C'est d'ailleurs ce qui résulte également des observations thermochimiques.

Acide malique.

$$C^8H^4(H^2O^2)(O^4)(O^4), \qquad \begin{array}{l} CH^2-CO\,OH \\ | \\ CH\,OH-CO\,OH. \end{array}$$

L'acide malique est à la fois bibasique et mono-alcoolique. La variété étudiée ici est la variété gauche ou ordinaire.

Acide malique : $\mu_\infty = 274$, $t = 17°$.

v.	c.	μ.	m.	$10^3 k$.
100	0,493	49,3	0,180	0,383
200	0,330	66	0,241	0,382
500	0,193	96,5	0,352	0,382
1000	0,125	125,5	0,458	0,387

Malate neutre $\frac{C^4H^4K^2O^5}{2}$.

v.	c.	μ.
200......	0,432	86,4
2000......	0,478	95,6

Malate acide $C^4H^5KO^5$.

v.	c.	μ.
300......	0,274	82,2
1200......	0,0786	94,3
3000......	0,036	108

Il n'y a rien de spécial à remarquer sur ces conductibilités. L'accroissement du malate neutre est d'environ $\frac{1}{10}$. celui du malate acide est plus considérable : les résultats sont ceux de tous les acides bibasiques.

Acide malique.	Potasse.	Obs.	Calc.	Écart.	Différence en centièmes.
1,000	0,000	0,330	»	»	»
0,900	0,100	0,251	0,294	0,044	15
0,800	0,200	0,225	0,300	0,075	25
0,750	0,250	0,234	0,316	0,082	26
0,667	0,333	0,274	0,344	0,070	20
0,500	0,500	0,432	Sel neutre	»	»
0,333	0,667	0,842	0,881	0,039	4
0,250	0,750	1,078	1,076	0,002	0
0,200	0,800	1,235	1,217	»	»

L'acide malique se comporte comme les acides bibasiques à fonction simple. L'action de la potasse après la neutralisation n'est pas plus forte que pour ceux-ci. La fonction alcoolique de l'acide malique ne s'exerce donc plus : résultat facile à prévoir d'après celui de l'acide glycolique. Quant aux liqueurs acides, elles renferment du sel acide partiellement dissocié.

Acides tartriques.

$C^8H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(O^4)(O^4)$, COOH.CHOH.CHOH.COOH.

L'acide tartrique est deux fois acide et deux fois alcool primaire.

Les divers acides tartriques présentent le cas intéressant de l'isomérie symétrique.

On sait qu'ils sont au nombre de quatre :

1° L'*acide tartrique droit* dont la solution fait tourner à droite le plan de polarisation de la lumière;

2° L'*acide tartrique gauche* qui fait tourner le plan de polarisation de la même quantité, mais en sens inverse, et donne des cristaux hémièdres symétriques de ceux de l'acide droit, mais dont les autres propriétés physiques sont identiques à celles du précédent;

3° L'*acide racémique,* composé *inactif par compensation* qui résulte de la combinaison des deux premiers;

4° L'*acide tartrique inactif,* composé *inactif par nature* dépourvu d'action sur la lumière polarisée, non dédoublable en acides actifs;

MM. Berthelot et Jungfleisch ont conclu des mesures thermochimiques que ce dernier acide n'existe pas en dissolution, mais est dissocié en acide droit et acide gauche [1].

Acide tartrique droit : $\mu_\infty = 274$, $t = 17°$.

v.	*c.*	μ.	*m.*	$10^3 k$.
100	0,741	74,1	0,270	1,00
133	0,630	84,0	0,270	1,01
200	0,494	98,84	0,360	1,01
500	0,278	139,2	0,508	1,04
1000	0,177	177	0,645	1,17
5000	0,0540	270	»	»
10000	0,0310	310	»	»
20000	0,0175	350	»	»

(1) *Annales de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. IV, p. 153; 1875.

Acide racémique.

v.	c.	μ.
100......	0,743	74,3
133......	0,628	83,8
1000......	0,175	175
10000......	0,0309	309

L'acide tartrique droit et l'acide racémique ont même conductibilité. L'acide gauche étant identique au droit pour toutes les propriétés non dissymétriques, le résultat observé sur l'acide racémique fournit, comme l'a déjà remarqué M. Ostwald, une nouvelle preuve de la dissociation de ce dernier dans les dissolutions.

L'acide inactif par nature a une conductibilité différente de celle de ses trois isomères.

Acide inactif par nature.

v.	c.	μ.	m.	$10^3 k$.
100......	0,587	58,7	0,214	0,582
150......	0,467	70,05	0,255	0,582
200......	0,399	79,9	0,288	0,582

Voici les conductibilités des sels neutres :

Tartrate neutre (droit).

v.	c.	μ.
150......	0,566	84,9
1500......	0,0636	95,4

Racémate neutre.

v.	c.	μ.
150......	0,565	84,75
1500......	0,0634	95,1

Voici maintenant les conductibilités des mélanges :

Acide ($\frac{1}{100}$ molécule).	Potasse.	Acides tartrique droit.	racémique.	inactif.	
1,000	0,000	0,741	0,740	0,587	
0,750	0,250	0,493	»	»	
0,667	0,333	0,446	0,445	0,356	
0,500	0,500	0,428	0,431	0,392	
+0,333	0,667	0,566	0,565	0,566	+sel neutre
0,250	0,750	0,816	0,816	0,817	
0,200	0,800	1,010	1,004	1,006	

Les nombres relatifs aux acides tartrique droit et racémique, comme on devait s'y attendre, sont identiques, les écarts qu'ils présentent ne dépassant pas l'ordre des erreurs d'expérience.

Les nombres relatifs à l'acide inactif diffèrent de ceux des deux précédents pour les liqueurs acides. L'égalité s'établit dès que la neutralisation est atteinte. Elle subsiste pour les liqueurs alcalines.

Les fonctions alcooliques des acides tartriques ne se manifestent pas plus dans ces mélanges que celles de l'acide glycolique ou l'acide malique.

Acide citrique.

$C^{12}H^6(H^2O^2)(O^4)^3$,

$CH^2-CO\,OH$
$|$
$COH-CO\,OH$
$|$
$CH^2-CO\,OH$.

L'acide citrique est tribasique et mono-alcoolique. Il dérive de l'acide carballylique par substitution de OH à H, substitution qui engendre une fonction alcoolique.

Acide citrique : $\mu_\infty = 270$, $t = 18°,5$.

v.	*c*.	μ.	*m*.	$10^3 k$.
100	0,660	66,0	0,244	0,787
133,3	0,559	74,5	0,276	0,789
200	0,440	88,0	0,326	0,788

v.	c.	μ.	m.	$10^3 k$.
300...........	0,344	103,2	0,344	0,787
400...........	0,288	115,2	0,4257	0,788
1000...........	0,158	158,6	0,5874	0,841
5000...........	0,048	240	0,888	1,382
10000...........	0,028	280	»	»
20000...........	0,016	320	»	»

La valeur de k inscrite dans la dernière colonne reste constante jusqu'à $m = 0,5$ et croît au delà.

Citrate neutre $\frac{C^6H^5K^3O^7}{3}$.

v.	c.	μ.
200......	0,444	88,8
2000......	0,049	98

Citrate acide $C^6H^7KO^7$.

v.	c.	μ.
400......	0,211	84,4
4000......	0,033	132

La variation de μ est un peu plus rapide que pour le carballylate en raison de la meilleure conductibilité de l'acide citrique libre.

Acide ($\frac{1}{100}$ molécule).	Potasse.	Obs.	Calculé.	Écart.	Différence en centièmes.
1,000	0,000	0,660	»	»	»
0,750	0,250	0,432	0,557	0,125	22,4
0,666	0,333	0,390	0,525	0,135	25,7
0,500	0,500	0,384	0,568	0,184	32,4
0,333	0,666	0,536	0,618	0,082	13,2
+0,250	0,750	0,648	+sel neutre		
0,200	0,800	0,826	0,876	0,050	5,7
0,166	0,833	0,997	0,985	»	»

Les valeurs inscrites dans ce Tableau sont analogues à celles de l'acide aconitique.

La triple fonction acide de l'acide citrique est évidente; les fonctions alcooliques ne se manifestent plus.

CHAPITRE VII.

ACIDES ALCALIS.

Monobasiques : amido-acétique.
amidobenzoïques, o, m, p.
Bibasique : aspartique.

Acide amido-acétique

$$C^4H^2(AzH^3)(O^4), \qquad \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH^2AzH^2. \end{array}$$

L'acide amido-acétique ou glycolamine ou glycocolle est un acide alcali dérivant du glycol ordinaire $CH^2OH\text{-}CH^2OH$ par deux substitutions : celle de O à H^2 (réaction génératrice d'acide), et celle de AzH^2 à OH (réaction génératrice d'alcali).

La fonction alcaline de ce corps annule presque sa fonction acide, en sorte que la chaleur dégagée par la neutralisation d'un équivalent par la soude (¹) est égale à $2^{cal},9$, tandis qu'elle est toujours voisine de 13^{cal} pour les acides vrais.

La glycolamine se combine aux bases pour former des sels dérivés de sa fonction acide, tels que le sel de potasse $C^2H^4KAzO^2$; elle s'unit également aux acides pour former des sels, mais dérivés de sa fonction alcaline. Elle donne, par exemple, avec l'acide chlorhydrique, le chlorhydrate $C^2H^5AzO^2$, HCl.

La conductibilité du glycocolle est très faible.

Glycocolle : $\mu_\infty = 278$, $t = 18°$.

v.	c.	μ.	m.	10^3k.
100.........	0,0113	1,13	0,00406	0,000165
150.........	0,00566	1,45	0,00521	0,000170

(¹) LOUGUININE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5ᵉ série, t. XVII.

Je ne donne pas les conductibilités relatives aux liqueurs plus diluées : de telles mesures seraient illusoires en raison de la petitesse des nombres observés.

Glycocollate de potasse.

v.	c.	μ.
200.....	0,399	79,8
2000......	0,0437	87,4

Malgré la faiblesse de l'acide, on voit que le sel de potasse a une existence définie : la valeur de μ et son accroissement quand on passe de $v = 200$ à $v = 2000$ sont tout à fait de l'ordre de celles des sels ordinaires des acides monobasiques.

Les mélanges d'acide et de potasse ont les conductibilités suivantes :

Acide.	Potasse.	Obs.	Calc.
1,000	0,000	0,011	»
0,750	0,250	0,203	0,204
0,667	0,333	0,269	0,270
0,500	0,500	0,399	»
0,333	0,667	0,822	0,860
0,250	0,750	1,054	1,061

Les nombres relatifs aux mélanges acides ont été calculés en supposant la conductibilité du glycocolle nulle.

Pour étudier la fonction alcaline du glycocolle, j'ai mesuré les conductibilités de ses mélanges avec l'acide chlorhydrique.

Glycocolle.	H Cl.	Obs.
1,000	0,000	0,010
0,750	0,250	0,429
0,667	0,333	0,602
0,500	0,500	1,021
0,333	0,667	1,558
0,250	0,750	1,875
0,000	1,000	2,960

La conductibilité moyenne des deux corps mêlés en proportions égales serait 1,457 : le nombre trouvé est 1,021. On voit donc qu'il y a un abaissement assez fort correspondant à la formation du chlorhydrate.

Acides amidobenzoïques

$$C^{14}H^4(AzH^3)(O^4) \qquad C^6H^4\begin{cases}AzH^2\\COOH\end{cases}.$$

Ces corps offrent le type de composés réunissant les deux fonctions opposées d'acide et d'alcali. Ils présentent de plus un cas d'isomérie intéressant : l'isomérie ortho, méta, para, caractéristique de la série benzénique.

Ce sont des acides faibles, la fonction alcaline annulant partiellement chez eux la fonction acide.

Les conductibilités des acides amidobenzoïques sont très faibles.

Acide ortho-amidobenzoïque : $\mu_\infty = 273$, $t = 17°$.

v.	c.	μ.	m.	$10^3 k$.
100..........	0,0688	6,878	0,0252	0,0065
200..........	0,0518	10,37	0,0380	0,0075
400..........	0,0386	15,46	0,0566	0,0085
1000..........	0,0252	25,20	0,0948	0,0099

Acide méta-amidobenzoïque (¹).

v.	c.	μ.	m.	$10^3 k$.
100...........	0,0784	7,84	0,0287	0,0084
200...........	0,0520	10,40	0,0381	0,0075
400...........	0,0373	14,91	0,0546	0,0078
1000...........	0,0251	25,10	0,0948	0,0099

(¹) Les nombres donnés par M. Ostwald pour la conductibilité de cet acide sont triples de ceux que j'ai observés. Il en résulterait que cet acide aurait une conductibilité — et par suite une force — supérieure à celle de ses isomères, et même à celle de l'acide benzoïque. M. Ostwald lui-même s'étonne de ce résultat et déclare « que la cause en doit être dans la nature à la fois acide et basique de l'acide méta », mais on ne voit guère comment l'adjonction de la fonction alcaline à la fonction acide pourrait augmenter la force d'un acide.

Acide para-amidobenzoïque.

v.	c.	μ.	m.	$10^3 k$.
100	0,0702	7,02	0,0257	0,0068
200	0,0520	10,68	0,0391	0,0083
400	0,0416	16,65	0,0610	0,0099
1000	0,0281	28,14	0,103	0,0118

Aucun de ces acides ne suit la loi habituelle qui régit l'accroissement de la conductibilité moléculaire.

La valeur de k augmente d'une manière graduelle pendant toute la suite des dilutions observées. Cette apparence a déjà été signalée et interprétée par M. Ostwald. Elle s'explique par la nature spéciale de ces acides; les diverses molécules d'un même acide contractent entre elles des combinaisons, la fonction alcaline des unes saturant la fonction acide des autres. Il est à prévoir *a priori* que de telles combinaisons sont dissociées par l'eau. Nous en trouverons la démonstration dans l'étude de l'acide aspartique.

Je me suis demandé si de telles combinaisons ne se formeraient pas plus facilement en mélangeant deux des isomères. L'expérience a montré que non. J'ai trouvé en effet qu'une solution contenant quantités égales d'acides ortho et para à $0^{éq},01$ avait une conductibilité égale à 0,0693, c'est-à-dire comprise entre celles des deux acides.

Amidobenzoate para.

v.	c.	μ.
200	0,360	72
600	0,123	73,8
800	0,0931	74,5
2000	0,0387	77,4

Les amidobenzoates ortho et méta se comportent de même.

Acide.	Potasse.	Acide ortho.	Acide para.	Acide méta.	
1,000	0,000	0,069	0,070	0,078	
0,750	0,250	0,189	0,191	0,199	
0,667	0,333	0,246	0,246	0,256	
0,500	0,500	0,361	0,360	0,362	: sel neutre.
0,333	0,667	0,788	0,792	0,788	
0 250	0,750	1,025	1,031	1,027	

Les mélanges correspondants des acides ortho et para ont des conductibilités presque identiques, ainsi d'ailleurs que les acides libres.

Les mélanges de l'acide méta avec la potasse ont des conductibilités un peu supérieures dans les liqueurs acides, l'acide libre ayant aussi une conductibilité plus forte que ses deux isomères.

Mais l'égalité s'établit pour les liqueurs neutres et subsiste dans les liqueurs alcalines.

Je n'ai pas placé en regard des nombres observés les nombres calculés comme je le faisais pour les autres acides monobasiques. Ce calcul exigerait en effet que l'on connût la variation de conductibilité exacte de l'acide par la dilution. Or, dans les Tableaux donnés plus haut, la loi de variation est troublée par un phénomène secondaire, en sorte que k n'est pas connu. Je reviendrai sur ce point à propos de l'acide aspartique, où cette difficulté peut être levée.

J'ai fait une autre série d'expériences en vue de déterminer le rôle de la fonction alcaline jointe à la fonction acide dans les trois isomères que j'étudie ici. A cet effet, je les ai mélangés avec une solution d'acide chlorhydrique à $0^{éq},01$ par litre. Voici les nombres observés :

		Acide		
Acide.	HCl.	ortho.	para.	méta.
1,000	0,000	0,069	0,070	0,078
0,750	0,250	0,476	0,383	0,262
0,667	0,333	0,663	0,539	0,358
0,500	0,500	1,074	0,945	0,692
0,333	0,667	1,624	1,499	1,319
0,250	0,750	1,940	1,826	1,710
0,200	0,800	2,133	2,031	1,943
0,000	1,000	2,960	»	»

Les trois isomères se comportent de manières très différentes. Les conductibilités des mélanges à équivalents égaux sont, par exemple, 0,692, 0,945, 1,074 : diversité d'autant plus frappante que les trois acides libres ont à peu près la même conductibilité. Les différences observées dans les mélanges tiennent donc uniquement à la diversité de l'action chimique.

L'abaissement de conductibilité est dû à la formation de chlorhydrates partiellement dissociés. A l'inverse de ce que nous avons constaté pour la fonction acide, la fonction alcaline n'a donc pas la même valeur pour les trois isomères : elle est plus énergique chez l'acide méta que chez l'acide para et chez ce dernier que chez l'acide ortho. On peut dire, si l'on préfère, que le chlorhydrate formé est presque entièrement dissocié à la dilution étudiée pour l'acide ortho; qu'il est moins dissocié pour l'acide para ; moins encore pour l'acide méta.

On remarquera que l'ordre précédent : ortho, para, méta, est précisément l'ordre des conductibilités, en sorte que plus la fonction alcaline est prononcée, plus la conductibilité est faible.

J'ai fait quelques mesures pour déterminer comment les divers chlorhydrates se comportent avec la dilution. Voici les nombres trouvés :

Chlorhydrate ortho.

v.	c.	μ.
200	1,074	214,8
2000	0,143	286
4000	0,075	300

Chlorhydrate para.

v.	c.	μ.
200	0,945	189
2000	0,136	272
4000	0,072	288

Chlorhydrate méta.

v.	c.	μ.
200	0,692	138,4
2000	0,114	228
4000	0,064	256

Les conductibilités des divers corps se rapprochent de plus en plus à mesure que croît la dilution, sans doute parce que, les combinaisons se dissociant progressivement, les liqueurs finissent par ne plus contenir que de simples mélanges.

Acide aspartique

$C^8H^4(AzH^3)(O^4)(O^4)$, $COOH-CH^2-(CH-AzH^2)-COOH$.

L'acide aspartique est un alcali primaire et un acide bibasique. Il dérive de l'acide malique par substitution de l'ammoniaque aux éléments de l'eau.

Acide aspartique : $\mu_\infty = 274$, $t = 15°,4$.

v.	c.	μ.	m.	$10^3 k$.
25	0,419	10,47	0,0382	0,0608
50	0,313	15,65	0,0571	0,0691
100	0,2364	23,64	0,0862	0,0813
250	0,1605	40,1	0,1460	0,100
500	0,1148	57,4	0,2095	0,114
1000	0,0790	79	0,288	0,115
2000	0,0520	104	0,379	0,115

Les valeurs de k vont en croissant ici, comme pour les acides amidobenzoïques. La cause en est dans les combinaisons que les diverses molécules dissoutes contractent entre elles en vertu de leur double fonction. De telles combinaisons sont peu stables et doivent être détruites par la dilution. On voit en effet qu'au-dessus de $v = 500$ la valeur de k devient constante.

C'est la véritable valeur caractéristique de l'acide. Il est nécessaire de le remarquer ici, car dans les calculs relatifs aux mélanges, exécutés un peu plus loin, ce sont les valeurs des conductibilités calculées au moyen de cette formule $\frac{m^2}{(1-m)v} = 0,000115$, qu'il conviendra d'introduire.

L'acide aspartique forme avec les bases deux catégories de sels : les aspartates neutres, les aspartates basiques.

Aspartate neutre $\frac{C^4H^5K^2AzO^4}{2}$.

v.	c.	μ.
150	0,574	86,1
1500	0,0638	95,7

Aspartate acide $C^4H^6KAzO^4$.

v.	c.	μ.
200	0,357	71,4
2000	0,041	82,0

On remarquera que, contrairement à ce que nous avons observé jusqu'ici, la conductibilité du sel acide varie de la même manière que celle du sel neutre, au lieu d'augmenter plus rapidement. Le sel acide semble donc être ici un composé bien défini, aussi stable que le sel neutre, et non décomposé par l'action de l'eau. C'est d'ailleurs une conclusion qui sera confirmée par l'étude des mélanges.

Des mesures faites sur les sels de soude de l'acide aspartique donnent les mêmes résultats que les sels de potasse.

Aspartate neutre $\frac{C^4H^5Na^2AzO^4}{2}$

v.	*c*.	μ.
200	0,346	69,2
2000	0,0372	74,4

Aspartate acide $C^4H^6NaAzO^4$.

v.	*c*.	μ.
300	0,180	54
3000	0,0202	60,6

Voici les résultats obtenus en mélangeant proportions variables d'acide aspartique à $0^{mol},01$ (0,02 équivalent) par litre, avec la potasse de même concentration :

Acide.	Potasse.	Obs.	Calc.
1,000	0,000	0,238	»
0,666	0,333	0,277	0,276
0,500	0,500	0,357	»
0,333	0,666	0,574	»
0,250	0,750	0,831	0,875
0,200	0,800	1,023	1,021

D'autres mesures ont été faites avec l'acide à 0,01 équivalent et la soude à la même concentration. La température était de 12°,6.

Acide $\frac{1}{200}$ molécule.	Soude.	Obs.	Calc.	Écart.
1,000	0,000	0,176	»	»
0,800	0,400	0,142	0,143	0,001
0,750	0,250	0,153	0,153	0,000
0,667	0,333	0,180	»	»
0,500	0,500	0,346	»	»
0,333	0,667	0,737	0,781	0,044
0,250	0,750	0,956	0,965	0,009
0,000	1,000	1,650	»	»

Si la conclusion qui a été tirée de l'examen comparatif

des sels acides et neutres de l'acide aspartique est exacte, c'est-à-dire si l'aspartate, dit acide, est un sel stable en solution étendue, comme le sont d'habitude seulement les sels neutres, on doit, en lui ajoutant un excès d'acide, envisager la liqueur comme un mélange de sel et d'acide, et retrouver ainsi la conductibilité. C'est bien en effet ce que montrent les Tableaux précédents.

On peut dire que si à 1 molécule d'acide aspartique on ajoute 1 molécule d'alcali, on obtient un sel qui présente toutes les propriétés des sels neutres. Il semble que l'une des fonctions acides étant neutralisée par la potasse, ou la soude, le second groupement CO OH soit neutralisé dans l'intérieur de la molécule par le radical même AzH^2 de l'acide.

J'ai d'ailleurs remarqué que le mélange à molécules égales d'acide aspartique et de potasse semble neutre au tournesol; l'acide se titre exactement par ce réactif comme s'il était monobasique. La phtaléine ne donne pas d'indication nette.

Mais si l'on ajoute une seconde molécule de potasse, il se forme un nouveau sel qui correspond aux sels neutres ordinaires des acides bibasiques. La seconde fonction acide qui était précédemment saturée par le radical AzH^2, reparaît donc ici, la potasse déplaçant en quelque sorte l'ammoniaque, ou plus exactement se substituant à une molécule qui jouait le rôle alcalin vis-à-vis d'une autre qui jouait le rôle acide.

Si au sel neutre $C^4H^5K^2AzO^4$ on ajoute un excès d'alcali, la marche des conductibilités est celle que nous avons observée pour tous les acides monobasiques ou polybasiques, une fois que l'on dépasse le sel neutre : la troisième molécule de potasse ajoutée à ce dernier a une action résiduelle inférieure à la seconde, mais non négligeable; la quatrième n'a plus qu'une action presque insensible.

Une autre série d'expériences a eu pour but d'étudier la

fonction alcaline de l'acide aspartique. J'ai pris à cet effet les conductibilités des divers mélanges de cet acide avec l'acide chlorhydrique.

Les deux acides sont à 0,01 équivalent par litre. La température est de 13°,2.

Acide aspartique.	Acide chlorhydrique.	Obs.
1,000	0,000	0,176
0,750	0,250	0,658
0,667	0,333	0,871
0,500	0,500	1,341
0,333	0,667	1,855
0,250	0,750	2,132
0,000	1,000	3,015

La conductibilité calculée pour le mélange formé de quantités égales des deux solutions est 1,540. Le nombre observé est 1,341. La conductibilité se trouve abaissée de 13 pour 100. Il y a donc une combinaison marquée due à la fonction alcaline de l'acide aspartique.

Une autre série de mesures ont été faites sur des mélanges d'acide aspartique et de chlorure de potassium. Dans ces conditions la conductibilité observée, au lieu d'être inférieure à la moyenne, comme cela avait lieu pour tous les mélanges observés jusqu'ici, lui est supérieure. Il se produit une double décomposition qui donne naissance à de petites quantités d'aspartate de soude et d'acide chlorhydrique : ce dernier, qui est très bon conducteur, élève la conductibilité du mélange.

D'ailleurs l'aspartate neutre, se trouvant en présence d'un excès d'acide aspartique, passe à l'état d'aspartate acide, en sorte que la liqueur contient finalement les quatre corps : acide aspartique, acide chlorhydrique, aspartate acide, chlorure de potassium.

Voici les nombres observés à $t = 13°,2$.

Acide aspartique.	KCl.	Obs.
1,000	0,000	0,176
0,800	0,200	0,370
0,750	0,250	0,410
0,656	0,333	0,488
0,500	0,500	0,641
0,333	0,666	0,773
0,250	0,750	0,842
0,000	1,000	1,000

On peut calculer d'après les formules de la page 18, la conductibilité de ce mélange de quatre électrolytes.

Le calcul, même par approximations successives, est extrêmement long. Je l'ai fait pour le mélange des deux solutions en quantités égales. On a dans ce cas $\frac{1}{100}$ de molécule de chlorure de potassium et $\frac{1}{200}$ de molécule d'acide aspartique dans 2^{lit} de liqueur.

On arrive au résultat suivant : l'acide aspartique et l'acide chlorhydrique se partagent le potassium dans le rapport de 9 à 91, de sorte qu'en définitive les proportions des composés exprimées en équivalents formés sont les suivantes : $\frac{91}{100}$ d'acide aspartique, $\frac{91}{100}$ de chlorure, $\frac{9}{100}$ d'aspartate neutre, $\frac{6}{100}$ d'acide chlorhydrique. L'aspartate neutre prenant $\frac{9}{100}$ d'acide aspartique pour passer à l'état de sel acide, on a en fin de compte

$$\frac{82}{100}\,\frac{C^4H^7AzO^4}{2\times 100},\quad \frac{91}{100}\,\frac{KCl}{100},\quad \frac{9}{100}\,\frac{C^4H^6KAzO^4}{100},\quad \frac{9}{100}\,\frac{HCl}{100}.$$

Les conductibilités moléculaires correspondantes des quatre électrolytes sont

$$6,3,\qquad 101,6,\qquad 71,\qquad 302,$$

et la conductibilité du mélange est

$$c = \frac{1}{200}\left(6,3\times\frac{41}{100} + 101,6\times\frac{91}{100} + 302\times\frac{9}{100} + 71\times\frac{9}{100}\right) = 0,643.$$

Le nombre observé est 0,641.

TROISIÈME PARTIE.

CONCLUSIONS.

Les recherches que je viens d'exposer conduisent aux conclusions suivantes relativement : 1° à la fonction acide en général ; 2° aux fonctions spéciales jointes à la fonction acide, telles que les fonctions phénol, alcool et alcali ; 3° à l'isomérie.

I. — De la fonction acide en général.

1° *Acides libres.* — Les conductibilités des acides organiques sont représentées par des nombres très différents et qui varient dans des limites très étendues.

Les nombres suivants représentent les conductibilités spécifiques c et moléculaire μ des trois acides oxalique, acétique et amido-acétique à la dilution de $\frac{1}{100}$ de molécule par litre.

	c.	μ.
Acide oxalique.........	2,3900	239,00
Acide acétique.........	0,1161	11,61
Acide amido-acétique..	0,0113	1,13

On n'aperçoit d'ailleurs aucune relation générale entre leur conductibilité et leur constitution chimique ; c'est ce qui résulte en particulier de la diversité de conductibilité des isomères : par exemple, la conductibilité de l'acide fumarique à $\frac{1}{100}$ de molécule par litre est 0,722 et celle de l'acide maléique 1,773.

2° *Sels neutres.* — L'extrême diversité constatée dans la conductibilité des acides organiques ne se retrouve pas dans leurs sels. Les conductibilités de ceux-ci sont très voisines, pourvu qu'on les compare sous des poids équivalents, c'est-à-dire contenant la même quantité de métal.

C'est ce que montrent les nombres suivants, relatifs aux

conductibilités spécifiques c et moléculaires μ des sels neutres de potasse de divers acides à $\frac{1}{200}$ d'équivalent par litre.

Sels neutres de potasse des acides monobasiques.

	c.	μ.
Formiate de potasse.....	0,438	87,6
Acétate................	0,386	77,2
Benzoate...............	0,354	70,8
Glycolate..............	0,385	77,0
Salicylate.............	0,367	73,4
Méta-oxybenzoate.......	0,359	71,8
Para-oxybenzoate.......	0,351	70,2
Amidoacétate...........	0,399	79,8
Amidobenzoate..........	0,360	72,0

Sels neutres de potasse des acides bibasiques.

Oxalate................	0,482	96,4
Malonate...............	0,448	89,6
Succinate..............	0,431	86,2
Pyrotartrate...........	0,412	82,4
Phtalate...............	0,411	82,2
Camphorate.............	0,381	76,2
Tartrate...............	0,433	86,6
Malate.................	0,432	86,4
Maléate................	0,440	88,0
Itaconate..............	0,423	84,6

Sels neutres de potasse des acides tribasiques.

	c.	μ.
Carballylate...........	0,446	89,2
Aconitate..............	0,447	89,4
Citrate................	0,444	88,8

Des nombres précédents résultent quelques conclusions :

Dans la série homologue, qui comprend l'oxalate, le malonate, le succinate, le pyrotartrate, etc., la conductibilité du sel neutre décroît d'une manière régulière : d'abord rapidement, puis plus lentement à mesure qu'aug-

mente la complexité (le nombre des atomes) de la molécule.

Il en est ainsi d'ailleurs, même dans les séries non homologues, pour les sels neutres d'acides de même basicité.

Ceci posé, si l'on compare à la dilution de $\frac{1}{200}$ d'équivalent par litre deux sels neutres dont la molécule contienne un même nombre d'atomes, l'un étant le sel neutre d'un acide monobasique, l'autre celui d'un acide bibasique, la conductibilité du second l'emporte sur celle du premier d'environ 12 unités.

De même, la conductibilité du sel neutre d'un acide tribasique l'emporte sur celle du sel neutre d'un acide bibasique d'un même nombre d'atomes : l'écart est d'environ 6 unités.

3° *Sels acides.* — J'ai établi relativement aux sels acides les résultats suivants.

Les sels acides des acides monobasiques n'existent pas dans les dissolutions étendues, ou du moins il en existe à peine quelques traces.

Les sels acides des acides bibasiques existent au contraire dans les dissolutions, mais ils ne subsistent pas inaltérés et stables. Ce point mérite attention. D'après leur poids moléculaire, il semblerait que ces sels dussent avoir, au même titre que les sels neutres, une existence propre et une stabilité comparable; car la molécule de l'acide libre renferme 2 équivalents d'hydrogène substituables par un métal, c'est-à-dire qu'il doit exister et qu'il existe en effet deux séries distinctes de sels de potassium, de sodium, etc., renfermant, les uns 2 équivalents de potassium, les autres 1 équivalent de potassium et 1 équivalent d'hydrogène : les uns et les autres constituant des molécules uniques et définies. Or les conductibilités montrent que les sels de la seconde série, c'est-à-dire les sels acides, n'existent dans les dissolutions qu'à l'état de dissociation partielle en sel neutre et acide libre : résultat que la Ther-

mochimie avait déjà mis en évidence. On peut s'en rendre compte jusqu'à un certain point en remarquant que, d'après l'étude des conductibilités, la molécule d'un acide bibasique en dissolution n'équivaut à la molécule d'un acide monobasique que jusqu'à une certaine dilution, au delà de laquelle elle paraît se dédoubler progressivement, de manière que la limite de la conductibilité se rapporte, dans un cas comme dans l'autre, à l'équivalent chimique proprement dit. Cette conclusion est applicable aux sels neutres des acides bibasiques, à quelque dilution qu'on les considère : en sorte que la dernière molécule élémentaire, au point de vue électrolytique, semble dans tous les cas identique avec l'équivalent. Il en résulte que la molécule d'un sel acide, tel que le bisulfate ou le bioxalate, ne subsiste pas intégralement comme telle dans les dissolutions, mais qu'elle se comporte comme si elle était progressivement décomposée par le dissolvant en un équivalent, — c'est-à-dire ce que l'on regarde aujourd'hui comme une demi-molécule, — de sel neutre, et un équivalent, — c'est-à-dire ce que l'on regarde aujourd'hui comme une demi-molécule, — d'acide libre.

Ainsi les conductibilités des sels acides augmentent avec la dilution, suivant des proportions différentes de celles de simples mélanges, ou bien encore de celles de sels neutres, et varient essentiellement d'un sel acide à l'autre, d'après la nature de l'acide dont il dérive. Cette inégale augmentation fournit un critérium pour les distinguer des sels neutres.

Les indications ainsi obtenues permettent à la fois de prévoir et de contrôler celles qui sont données par les mesures des mélanges, comme je l'ai montré pour les acides oxybenzoïques et l'acide aspartique.

4° *Détermination de la basicité.* — Soit un acide de basicité inconnue, deux cas peuvent se présenter :

(1) *Si l'on suppose connu son poids moléculaire* (par

les densités gazeuses de l'acide ou de ses éthers, par les points de congélation ou par toute autre méthode), on peut, à l'aide d'un calcul simple, reconnaître son degré de basicité.

Il suffit d'ajouter à 1 molécule d'acide 1, 2, 3, ... molécules d'alcali et de voir après laquelle de celles-ci s'arrête l'influence sur la conductibilité, en se rappelant toutefois qu'il a été remarqué plus haut que 1 molécule de potasse ajoutée après la saturation produit encore une faible action résiduelle.

Considérons le mélange à molécules égales d'un acide quelconque et de potasse. Ajoutons-y une ou deux molécules de potasse et inscrivons en regard les différences Δ des conductibilités.

Avec les acides monobasiques on aura de faibles différences.

	Acides			
	formique.	acétique.	benzoïque.	glycolique.
2e molécule de potasse.	0,04	0,04	0,04	0,05

Ces différences sont celles qui mesurent l'action résiduelle de la potasse notée plus haut.

Avec les acides bibasiques, on aura des différences considérables pour la deuxième molécule de potasse, en raison de la basicité de l'acide :

	Acides					
	oxalique.	malonique.	succinique.	pyrotartrique.	phtalique.	camphorique.
2e molécule.	0,31	0,28	0,29	0,31	0,31	0,32
3e molécule.	0,03	0,03	0,06	0,03	0,03	0,05

mais la troisième molécule de potasse n'exerce plus qu'une action résiduelle analogue à celle qu'avait la deuxième pour les acides monobasiques.

De même pour les acides tribasiques au delà de la troisième molécule de potasse.

	Acides	
	citrique.	aconitique.
2e molécule..........	0,31	0,33
3e molécule...........	0,20	0,20
4e molécule............	0,06	0,05

Enfin les différences analogues relatives à 1, 2, 3, 4, 5 molécules en excès ajoutées au mélange à molécules égales d'acide mellique et de potasse conduisent à des conclusions analogues.

Elles répondent aux six basicités successives de l'acide. La septième molécule ne produit plus qu'une différence de conductibilité très inférieure aux précédentes.

Les conductibilités électriques fournissent donc une caractéristique nouvelle pour la basicité des acides dont on connaît le poids moléculaire; on peut définir ainsi par des procédés purement physiques la basicité d'un acide, sans en connaître ni la formule, ni même la composition élémentaire.

Il est particulièrement intéressant, pour préciser le sens des indications données par ce procédé, de les examiner dans les cas où la méthode fondée sur l'emploi des réactifs colorés est en défaut : pour les acides amidés, par exemple, ou pour les acides phénols.

	Acides			
	aspartique.	ortho-oxybenzoïque.	para-oxybenzoïque.	méta-oxybenzoïque.
2e molécule...	0,26	0,04	0,28	0,27
3e molécule...	0,04	0,00	0,05	0,04

On est conduit à assimiler, au point de vue des fonctions acides, l'acide aspartique, ainsi que les acides oxy-

benzoïques para et méta, aux acides bibasiques; l'acide salicylique aux acides monobasiques.

(2) *Si l'on suppose connu l'équivalent de l'acide,* son poids moléculaire étant inconnu, comme il arrive dans le cas où la neutralité a pu être déterminée au moyen des réactifs colorés, du tournesol, de la phtaléine, etc., le calcul fondé sur les conductibilités permet de distinguer un acide monobasique d'un acide polybasique. Il suffit de voir si un excès d'acide ajouté au sel neutre détermine la formation partielle de sels acides, ce qui se traduit par l'abaissement de la conductibilité du mélange au-dessous de la valeur calculée. Ainsi, si l'on ajoute à l'acétate neutre un ou deux équivalents d'acide acétique, les conductibilités calculées sont 265 et 207, les conductibilités observées sont 263 et 206; elles n'en diffèrent pas sensiblement : l'acide est donc monobasique. Si l'on ajoute au fumarate neutre un ou deux équivalents d'acide fumarique, les conductibilités calculées sont 400 et 442; les conductibilités observées sont 306 et 300 : la différence est très forte, l'acide est donc polybasique.

Quant au degré même de la basicité, on peut tirer par cette voie des nombres obtenus quelques présomptions, comme je l'ai montré p. 72, mais non une indication tout à fait précise, contrairement à ce qui arrive dans le cas où l'on connaît le poids moléculaire.

II. — Étude des fonctions.

J'ai examiné les fonctions spéciales qui viennent s'adjoindre à la fonction acide, telles que les fonctions phénol, alcool et alcali.

Les réactions produites par ces diverses fonctions ont été mises en évidence par l'étude des mélanges.

En ce qui concerne la fonction *phénol,* j'ai constaté que l'acide orthoxybenzoïque (salicylique) ne contracte pas de combinaison stable plus avancée que le sel neutre dans les solutions étendues; tandis que les acides méta-oxybenzoïque et para-oxybenzoïque fournissent, au contraire,

des sels polybasiques. La fonction phénol ne se manifeste donc pas dans le premier, en solution étendue du moins, et persiste, au contraire, dans les deux autres, même dans les solutions les plus diluées. Il y a là un exemple intéressant de l'influence qu'exercent deux groupes fonctionnels l'un sur l'autre, suivant leur position dans la molécule.

En ce qui concerne la fonction *alcool*, simple ou répétée plusieurs fois, elle ne se manifeste plus dans les liqueurs diluées que j'ai examinées. Les alcoolates sont donc totalement dissociés dans ces solutions étendues.

En ce qui concerne la fonction *alcali*, on a vu qu'elle se manifeste nettement dans le groupe des acides amidés par une série de caractères différents. Le premier est l'anomalie observée dans la variation de conductibilité de ces acides, anomalie qui s'explique par la formation de sels complexes dus aux fonctions antagonistes de ces corps. Ces sels se détruisant par la dilution, les valeurs de $\frac{m^2}{(1-m)v}$, d'abord croissantes, tendent à devenir constantes. Elles prennent, par exemple, dans le cas de l'acide aspartique, pour les dilutions successives de $\frac{1}{25}$, $\frac{1}{50}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{250}$, $\frac{1}{500}$, $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{2000}$, les valeurs

0,0608, 0,0691, 0,0814, 0,100, 0,114, 0,115, 0,115.

On atteint donc à partir de $\frac{1}{500}$ la dilution où cette constance est réalisée. La valeur de k ainsi déterminée et introduite dans les calculs des mélanges a conduit à des nombres en concordance parfaite avec l'expérience.

Dans le cas de ce même acide aspartique (acide bibasique), l'une des fonctions acides est neutralisée, dans l'intérieur de la molécule, par la fonction alcaline; en sorte que, contrairement à ce qui a lieu pour les acides bibasiques vrais, il suffit d'ajouter à une molécule d'acide une seule molécule de potasse pour avoir un sel neutre qui subsiste à l'état stable en dissolution. Si l'on ajoute une

seconde molécule de potasse, elle donne un second sel neutre.

Enfin, la fonction alcaline des acides amidés se révèle nettement dans leurs mélanges avec l'acide chlorhydrique. Il y a combinaison entre les deux corps en présence et formation de chlorhydrates en partie dissociés. De même, d'ailleurs, que la fonction phénol dans les acides oxybenzoïques, la fonction alcaline dans les acides amidobenzoïques est influencée par la plus ou moins grande proximité des groupes fonctionnels dans la molécule. Ici également, c'est chez l'acide ortho que la seconde fonction, la fonction alcaline, joue le rôle le plus effacé. Elle est plus énergique chez l'acide para, plus énergique encore chez l'acide méta.

III — Étude de l'isomérie.

J'ai opéré sur des acides isomères à fonction simple, tels que les acides maléique et fumarique d'une part, itaconique, mésaconique et citraconique d'autre part, et sur des acides à fonction complexe : acides phénols, acides alcools et acides amidés.

Ces acides présentent les divers cas d'isomérie. Les uns offrent les trois cas d'isomérie ortho, méta et para caractéristiques de la série benzénique ; tels sont les trois acides oxybenzoïques et les trois acides amidobenzoïques. D'autres présentent le type de l'isomérie symétrique : ce sont les acides tartriques. D'autres, enfin, présentent l'exemple d'une isomérie non encore expliquée d'une manière certaine : ce sont les acides maléique et fumarique, et les acides itaconique, mésaconique et citraconique.

Des nombres observés se dégagent les conclusions suivantes :

Les conductibilités des acides isomères libres sont, en général, différentes, ce qui fournit un moyen de les distinguer. Mais cette diversité cesse par le fait de la neutrali-

sation; les conductibilités des sels neutres de potasse sont les mêmes pour les acides à fonction simple, tels que les maléate et fumarate, les itaconate, mésaconate et citraconate. Elles sont également les mêmes pour les divers tartrates, symétriques ou non, pour les trois amidobenzoates. Enfin, elles sont voisines pour les trois oxybenzoates.

Je rappellerai que M. Ostwald a déjà examiné à ce point de vue quelques acides monobasiques isomères et reconnu que leurs sels de soude ont même conductibilité ([1]). M. Walden a observé le même fait sur les butyrate et isobutyrate de magnésie. Mais la question était incertaine pour les sels des acides bibasiques isomères, les seules mesures publiées étant celles de M. Walden, qui avait trouvé que leurs conductibilités étaient différentes et qui aboutissait en ces termes à une conclusion différente de la mienne : « Ainsi qu'on pouvait déjà le prévoir d'après les mesures de M. Ostwald sur les acides libres, les acides isomères, maléique et fumarique d'une part, mésaconique et itaconique d'autre part, présentent également une diversité dans leurs sels de magnésie ([2]). »

J'ai montré plus haut que si l'on ajoute au sel neutre un excès d'acide, les conductibilités calculées en considérant les liqueurs comme de simples mélanges d'acide et de sel neutre sont supérieures aux conductibilités trouvées dans le cas des acides bibasiques et polybasiques, en raison de l'existence dans les liqueurs de sels acides partiellement dissociés.

Cette dissociation inégale des sels acides permet d'établir de nouvelles distinctions entre les acides isomères, tels que l'acide maléique et l'acide fumarique, l'acide citraconique et l'acide mésaconique.

Les nombres obtenus font ressortir le parallélisme des

([1]) *Zeitschrift für phys. Chem.*, t. II, p. 848.
([2]) *Ibid.*, t. I, p. 538.

acides citraconique et maléique d'une part, mésaconique et fumarique d'autre part. Ce parallélisme est conforme à l'ensemble des propriétés chimiques de ces corps.

J'ajouterai que les résultats obtenus par la méthode des conductibilités concordent, en général, avec ceux que fournissent les méthodes thermochimiques, mais ils peuvent être étendus à des dilutions plus grandes et à des problèmes différents.

Tels sont les résultats généraux de mes recherches. Ils fournissent aux chimistes des méthodes nouvelles pour étudier la basicité des acides, leurs fonctions et leurs isoméries.

DES MODIFICATIONS DU SANG SUIVANT LES CONDITIONS D'EXISTENCE;

Par M. A. MÜNTZ.

P. Bert (1) a montré que le pouvoir absorbant du sang pour l'oxygène diminue sous l'influence de la dépression. Lorsqu'on se transporte sur les hautes montagnes, où la pression barométrique est plus faible, la combinaison oxyhémoglobique subit une dissociation progressive et les fonctions respiratoires ne s'exercent plus avec la même activité. D'accord avec M. Jourdanet, il a admis que le mal des montagnes est dû à cet état du sang insuffisamment oxygéné.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 805.

Cependant, le séjour prolongé sur les hauts lieux, surtout lorsque plusieurs générations successives se sont écoulées, semble produire une acclimatation qui fait disparaître les effets de la dépression sur l'organisme animal.

P. Bert a attribué cette acclimatation à l'augmentation du pouvoir absorbant du sang pour l'oxygène. Il a en effet constaté que le sang des herbivores vivant en permanence sur de hautes montagnes (la Paz, 3700^{m} d'altitude) est plus riche en hémoglobine que celui des espèces similaires habitant les régions basses. Il a été amené à conclure à une modification que le sang finit par éprouver dans sa constitution, sous l'influence des différences de tension de l'oxygène, l'enrichissement en hémoglobine pouvant ainsi compenser la raréfaction de l'air et maintenir l'équilibre dans les fonctions respiratoires.

Dans le but de contrôler les résultats de P. Bert et d'examiner si une longue suite de générations est nécessaire pour produire cette modification, j'ai transporté, au mois d'août 1883, sur le sommet du Pic du Midi, à 2877^{m} d'altitude, où la pression barométrique est voisine de 540^{mm}, des lapins pris dans la vallée basse de Bagnères-de-Bigorre. Ces lapins appartenaient au type vulgaire du lapin de garenne. Ils ont paru acclimatés dès le premier jour, cherchant leur nourriture sur les maigres gazons de ce haut sommet, sans s'éloigner de plus de 200^{m} à 300^{m} de l'Observatoire, où ils revenaient généralement le soir et où on leur distribuait un peu d'avoine et des épluchures de légumes.

Même pendant la période d'hiver, qui dure la plus grande partie de l'année à cette altitude, ils vivaient en liberté, à l'état presque sauvage, creusant des galeries sous la neige. Ils se sont multipliés normalement, mais leur nombre n'est jamais devenu considérable, les vautours et souvent aussi les touristes leur faisant la chasse. Grâce cependant au concours du directeur de l'Observatoire,

M. Vaussenat, dont le dévouement à la science n'est jamais en défaut, l'espèce a pu être conservée et, au mois d'août 1890, il existait encore trois mâles nés au Pic, après plusieurs générations, des parents qui avaient été installés sept années auparavant. La race étant sur le point de s'éteindre, j'ai sacrifié les trois lapins, dont le sang a été examiné comparativement avec celui des lapins de même race, vivant en permanence dans les plaines.

Quelques modifications s'étaient produites dans les caractères extérieurs des lapins du Pic du Midi. La taille s'était légèrement rapetissée, les oreilles étaient moins développées et la fourrure, de nuance plus claire, était extraordinairement épaisse. Y a-t-il là les indices d'une modification due à l'influence du milieu qui présente des analogies avec celui des régions polaires? C'est une question que je ne cherche pas à résoudre ici.

L'examen du sang effectué à Paris dans les mêmes conditions de pression (756^{mm}) et de température (7°,5) a donné les résultats suivants :

Lapins du sommet du Pic.	Densité.	Matières fixes pour 100.	Fer métallique pour 100^{gr}.	Oxygène absorbé par 100^{gr} de sang.
			mgr	cc
Lapin de trois ans et demi.	1061,7	22,44	70,4	14,27
Lapin de deux ans........	1060,7	22,98	77,2	20,31
Lapin d'un an et demi....	1058,2	20,23	63,7	17,19
Moyenne..............	1060.1	21,88	70,2	17,28
Lapins de la plaine.				
Lapins de trois ans.......	1041,5	13,92	36,9	10,75
Lapin d'un an..........	1051,0	17,58	43,8	8,37
Moyenne..............	1046,2	15,75	40,3	9,56

On peut conclure de ces résultats que lorsque les animaux vivent à une grande altitude, c'est-à-dire dans un

milieu où la tension de l'oxygène est notablement amoindrie, leur sang s'enrichit en hémoglobine, comme le montrent l'augmentation des matières fixes et surtout celle du fer; il acquiert par suite, pour l'oxygène, un plus grand pouvoir absorbant, pouvant compenser l'effet de la raréfaction de l'air.

Les quantités d'oxygène absorbées par le sang des lapins du Pic du Midi confirment les observations de P. Bert, qui a trouvé, pour les herbivores de la Paz, $16^{cc},2$ à $21^{cc},6$ d'oxygène absorbé par 100^{gr} de sang, alors que chez les herbivores ordinaires des régions basses l'oxygène absorbé n'était pas supérieur à 10^{cc} à 12^{cc}.

Un séjour de sept ans comprenant plusieurs générations de lapins a donc suffi pour effectuer cet enrichissement du sang. Mais une aussi longue durée ne paraît pas nécessaire; ce qui le fait penser, c'est l'examen du sang de moutons pâturant sur les flancs du Pic du Midi, entre 2300^{m} et 2700^{m} d'altitude, mais nés dans la vallée et ne passant dans les pâturages alpestres que la saison d'été. Ceux sur lesquels j'ai opéré appartenaient à la race solognote et provenaient de la vallée d'Argelès. Au moment du prélèvement du sang, ils étaient dans la montagne seulement depuis six semaines.

Leur sang a été comparé à celui des moutons élevés et nourris dans la plaine.

	Densité.	Matières fixes pour 100.	Fer métallique pour 100^{gr}.	Oxygène absorbé par 100^{gr} de sang.
			mgr	cc
Moutons de la montagne (moyenne)...........	1053,2	18,19	60,4	17,47
Moutons de la plaine (moyenne)..........	1038,0	13,58	32,5	7,72

Un court séjour dans la montagne a donc suffi pour

amener une modification profonde dans la constitution du sang.

Dans une Communication récente ([1]), M. Viault a trouvé que le nombre de globules du sang a augmenté lorsqu'il s'est transporté sur la montagne.

Cet enrichissement du sang, qui permet aux fonctions respiratoires de s'effectuer avec la même intensité aux grandes altitudes, où la tension de l'oxygène est faible, paraît donc s'accomplir en un temps très court et n'est pas comparable aux modifications lentes que le séjour continu dans un milieu anormal peut déterminer, après des générations successives, sur les espèces animales.

En déterminant la quantité d'oxygène que peut absorber le sang des animaux vivant sur les hautes montagnes, M. Viault trouve des chiffres analogues à ceux que j'ai obtenus. Cependant sa conclusion diffère de la mienne parce qu'il admet, d'après les dosages effectués par M. Jolyet et M. Quinquaud, que le sang des animaux vivant dans les régions basses est capable de fixer à peu près la même quantité d'oxygène. Son terme de comparaison n'est donc pas le même que le mien et que celui de P. Bert.

Cette différence s'explique par le choix des sujets : les animaux vivant sur les hautes montagnes, où l'herbe est courte et rare et où ils sont obligés de se déplacer constamment pour trouver leur nourriture, sont, pour ainsi dire, à la ration d'entretien ; ce sont donc des sujets non soumis à l'engraissement intensif. J'ai choisi comme termes de comparaison des animaux de la plaine se trouvant également à la ration d'entretien et non des animaux gras.

J'ai, en effet, montré ([2]) que l'engraissement modifie le

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CXI, p. 917.

([2]) *Annales de l'Institut agronomique*, t. IV, p. 97.

sang en le rendant plus épais et surtout plus riche en fer. M. P. Regnard, de son côté ([1]), en opérant sur les mêmes animaux, a vu que leur sang devient apte à absorber de plus grandes quantités d'oxygène que celui des animaux ordinaires.

En comparant les animaux de la montagne à ceux de la plaine, je les ai donc pris tous dans un état normal et identique, non engraissés comme les troupeaux livrés aux abattoirs des villes.

Il y a lieu de croire que si, pour le sang des animaux des plaines, les volumes d'oxygène admis par M. Viault, d'après les déterminations de M. Jolyet et de M. Quinquaud, sont plus élevés que les miens, c'est qu'ils ont été obtenus avec le sang d'animaux de boucherie qui, d'après mes observations, est aussi riche et possède un pouvoir d'absorption pour l'oxygène aussi grand que celui des animaux des hautes montagnes.

L'aptitude du sang à se modifier suivant les besoins de l'organisme animal ne se manifeste pas seulement dans les conditions où la tension de l'oxygène diminue, mais aussi dans celles où des matières alimentaires sont introduites en excès dans la circulation et où, par suite, une plus grande activité respiratoire est nécessaire. Tel est le cas des animaux soumis à l'engraissement intensif. Des nombreuses observations que j'ai faites sur les animaux de boucherie, toujours bien nourris, et particulièrement sur les sujets primés au Concours général agricole de Paris, montrent que leur sang est beaucoup plus riche en hémoglobine, en matières fixes, en fer, que celui des animaux ordinaires maintenus à la ration d'entretien et non encore soumis à l'engraissement qui les prépare aux marchés des

([1]) *Annales de l'Institut agronomique*, t. III, p. 75.

abattoirs. Les résultats suivants ont été obtenus en opérant sur un grand nombre d'animaux :

	Densité.	Matières fixes pour 100.	Fer métallique pour 100gr.	Oxygène absorbé par 100gr de sang.
			mgr	cc
Moutons primés (moy.)...	1058,0	20,33	57,0	16.4
Moutons ordinaires (moy.).	1038,0	13,60	33,0	7,7

Le sang acquiert une capacité respiratoire plus grande lorsque l'afflux alimentaire est plus abondant, aussi bien que lorsque l'oxygène est plus rare. Dans les deux cas il se modifie de manière à fournir en suffisance l'oxygène nécessaire à l'accomplissement des fonctions vitales.

SUR UNE MÉTHODE GÉNÉRALE D'ANALYSE DES ALCOOLS DU COMMERCE;

Par M. Ed. MOHLER,
Chimiste-Expert de la ville de Paris.

Les produits étrangers à l'alcool éthylique, que l'on sait actuellement être contenus dans les alcools d'industrie et les eaux-de-vie du commerce, sont :

Les acides,
Les éthers,
Les aldéhydes,
Le furfurol,
Les alcools supérieurs,
Les produits azotés (ammoniaque salin, amides, bases pyridiques et alcaloïdes).

La proportion de ces différentes impuretés n'est pas considérable; elle dépasse rarement le $\frac{1}{1000}$ et souvent atteint une teneur beaucoup plus faible, le $\frac{1}{100000}$, et quelquefois pour le furfurol et les produits azotés le $\frac{1}{1000000}$.

De là la grande difficulté d'arriver à une méthode pratique. Lorsqu'on veut faire des fractionnements, il faut une grande quantité de liquide, et par cela même cette méthode est pratiquement inapplicable.

Le procédé que nous indiquons permet, en se servant de réactifs très sensibles, d'effectuer le dosage de toutes ces impuretés *avec* 500^{cc} de l'échantillon à analyser.

Pour que les résultats soient comparables, il faut, avant de faire agir les réactifs, que les alcools à analyser soient toujours ramenés à un même degré alcoométrique.

Nous avons choisi la proportion de 50 volumes d'alcool pour 100, car il est facile, par addition d'eau, d'amener à ce degré les alcools d'industrie qui titrent généralement 90°-95°, ainsi que les eaux-de-vie du commerce dont la teneur en alcool est le plus souvent voisine de 50°.

Ces dernières, contenant des matières solides en dissolution, demandent à en être séparées par la distillation. Il faut opérer sur environ 300^{cc} et distiller jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une dizaine de centimètres cubes dans le ballon; le mieux est de chauffer à sec au bain de sel.

L'alcool est recueilli au moyen d'un tube effilé plongeant dans une petite quantité d'alcool pur à 50°, contenu dans le ballon destiné à recueillir les produits de la distillation.

Cette disposition a pour but d'éviter, au début de l'opération, les pertes en aldéhydes, celles-ci étant après dissolution énergiquement retenues par l'alcool.

La distillation terminée, on prend le degré alcoomé-

trique du liquide, puis on amène l'alcool à titrer 50° et l'on complète le volume à 300^{cc} par addition d'alcool à 50°, ou bien on prend note de ce volume pour en tenir compte dans le calcul par litre des produits qu'on y aura dosés.

Cette portion de l'échantillon sert à doser les éthers, les aldéhydes, le furfurol et les alcools supérieurs.

La partie non distillée est employée à la détermination de l'extrait, de l'acidité et des produits azotés.

Éthers.

Les éthers sont dosés par saponification avec la potasse et évalués en acétate d'éthyle.

Pour cela, on ajoute à 100^{cc} d'alcool distillé, 20^{cc} de potasse décime et l'on fait bouillir le tout pendant une heure en surmontant le ballon d'un réfrigérant ascendant.

Nous nous sommes assurés, en nous servant d'une solution d'acétate d'éthyle au $\frac{1}{1000}$ dans l'alcool à 50°, que dans ces conditions la saponification était déjà complète au bout d'une demi-heure.

Après refroidissement, on verse dans le ballon 20^{cc} d'acide sulfurique décime et l'on titre, avec la potasse $\frac{N}{10}$, la quantité d'acide non absorbé.

Cette quantité représente celle de la potasse ayant servi à la neutralisation des acides libres et à la saponification des éthers; nous la représenterons par n.

En appelant n' le nombre de centimètres cubes correspondant à la neutralisation des acides, nombre que l'on a déterminé au préalable en prenant l'acidité de l'alcool distillé, la quantité d'éthers, exprimée en acétate d'éthyle, est, par litre,

$$(n - n') \times 0,0088 \times 10.$$

Comme il est facile de faire des titrages à $\frac{1}{20}$ de centimètre cube près, la sensibilité de la méthode est de 0,0004 pour 100^{cc} de liquide employé.

Dans cette opération, une certaine quantité de potasse est absorbée par l'oxydation des aldéhydes et devrait être retranchée du nombre *n*. Cette quantité est, dans la plupart des cas, négligeable.

100^{cc} d'une solution au $\frac{1}{1000}$ d'aldéhyde éthylique dans l'alcool à 50° chauffés à l'ébullition 1 heure au refrigérant ascendant, en présence de 20^{cc} de KOH $\frac{N}{10}$, ont absorbé $0^{cc},2$ de KOH $\frac{N}{10}$.

Si *a* est la teneur par litre d'une eau-de-vie à analyser, la quantité de potasse absorbée par 100^{cc} sera dans les mêmes conditions

$$a \times 0^{cc},0002.$$

Cette quantité est à retrancher du nombre *n*.

On voit qu'elle est tout à fait négligeable, à moins que *a* soit très grand.

Aldéhydes.

Dans un travail précédent, nous avons indiqué la préparation du bisulfite de rosaniline, réactif particulier des aldéhydes. Nous rappellerons brièvement qu'on obtient ce réactif en mélangeant à froid 30^{cc} de solution de fuchsine au $\frac{1}{1000}$ avec 20^{cc} de bisulfite de soude à 34° B. 200^{cc} d'eau et 3^{cc} d'acide sulfurique à 66° B. La préparation terminée, le mélange doit être absolument *incolore*.

On sait que l'intensité de la coloration violette développée par l'action de ce réactif sur les alcools chargés d'aldéhydes n'est pas proportionnelle à la teneur de la solution et que, par conséquent, le dosage colorimétrique

par rapport à une teinte type prise pour unité est inapplicable.

Si l'on compare l'intensité de teinte de deux alcools chargés de quantités différentes d'aldéhydes, on s'aperçoit que, plus la différence dans la teneur est petite, plus la proportionnalité de cette teneur aux teintes est grande, les intensités étant rigoureusement égales pour une même teneur en aldéhyde.

Il suffit donc, pour pouvoir appliquer au dosage des aldéhydes le bisulfite de rosaniline, qui est un réactif extrêmement sensible, de le faire agir sur une solution dont la teneur en aldéhyde soit connue, et d'amener par dilution l'alcool à analyser à contenir une quantité d'aldéhyde égale à celle du type.

Cette condition sera remplie lorsque les intensités des teintes développées par le réactif seront égales.

Cette proposition n'est absolument vraie que pour un alcool contenant une aldéhyde de même nature que celle du type.

Dans la pratique de l'analyse, cette condition n'est jamais remplie, car les eaux-de-vie et les alcools contiennent un mélange de différentes aldéhydes, et le résultat n'exprime rigoureusement que le poids d'aldéhyde type, donnant une coloration égale à celle qui est développée par le mélange des aldéhydes contenues dans l'échantillon.

En prenant pour type l'aldéhyde éthylique, ce poids se rapproche assez du poids vrai des aldéhydes, car, d'une part, la proportion de cette aldéhyde est très grande dans le mélange, et, d'autre part, l'acétal et l'aldéhyde œnanthylique, dont l'importance vient de suite après, ont une intensité de coloration presque égale à celle de l'aldéhyde éthylique.

L'importance de la proportion d'aldéhyde éthylique

contenue dans les alcools est démontrée par ces faits, que :

1° Dans la distillation fractionnée, les premières fractions, distillant à basse température, contiennent la presque totalité des aldéhydes ;

2° Que toutes les fois que l'on observe une coloration moyenne avec la rosaniline bisulfitée, on obtient une coloration jaune correspondante par l'action de la potasse à l'ébullition. Or, cette coloration est caractéristique de l'aldéhyde éthylique, car, en soumettant à cette action des mélanges au $\frac{1}{1000}$ d'aldéhydes dans l'alcool à 50°, nous n'avons observé aucune coloration avec l'acétal, la paraldéhyde et les aldéhydes propionique, butyrique, isobutyrique, valérianique et œnanthylique. De plus, lorsque, après ce traitement, on acidifie fortement par l'acide sulfurique, l'aldéhyde éthylique seule réduit fortement et instantanément le permanganate de potasse. Cette action réductrice instantanée ne s'observe pas avec les autres aldéhydes, si ce n'est légèrement avec les aldéhydes propionique, œnanthylique et isobutylique.

Tous ces faits nous font penser qu'en exprimant en aldéhyde éthylique la totalité des différentes aldéhydes, nous nous approchons assez de la vérité.

La solution type que nous employons est une solution au $\frac{1}{20000}$ dans l'alcool pur à 50°; elle contient par litre 50^{mgr} d'aldéhyde et donne avec le réactif une intensité de coloration moyenne qui peut être observée très facilement avec le colorimètre de Duboscq sous une épaisseur de 2 centimètres.

Les solutions dont la teneur est plus forte se colorent trop fortement et l'appréciation des teintes au colorimètre est d'autant plus difficile.

Nous nous sommes assurés que l'aldéhyde éthylique, en dissolution dans l'alcool, présentait une stabilité très

grande; ainsi, une liqueur type au $\frac{1}{1000}$, que nous avons préparée il y a un an, donne encore avec le réactif une intensité de teinte égale à celle qui est développée par une solution fraîche; il en est de même pour une liqueur au $\frac{1}{20000}$ préparée depuis trois mois.

Voici maintenant comment on opère pour faire un dosage.

Dans deux tubes à essai, on ajoute en même temps, à 10^{cc} de la solution type et à 10^{cc} de l'alcool à analyser (tous deux titrant 50° alcoométriques), 4^{cc} de bisulfite de rosaniline; on agite, puis on laisse la teinte se développer pendant 20^{m} à 30^{m}. Au bout de ce temps, on compare les deux intensités avec le colorimètre de Duboscq, en examinant la solution type sous une épaisseur de 20^{mm}.

Si N est l'épaisseur sous laquelle la solution à analyser possède la même intensité de coloration que le type, la proportion x d'aldéhyde par litre qui y est contenue, serait, en considérant sa teneur comme proportionnelle à la coloration, donnée par la relation

$$\frac{x}{0,050} = \frac{20}{N}.$$

Cette valeur de x divisée par 0,050 indique de combien il faut diluer l'alcool à analyser pour que sa teneur en aldéhyde se rapproche de 50^{mgr} par litre.

On recommence le dosage colorimétrique avec l'alcool ainsi dilué et la nouvelle valeur de x est d'autant plus rapprochée de 0,050 que le nombre N est plus voisin de 20. Généralement, quand il ne diffère plus que de deux ou trois unités, la teneur en aldéhyde peut être considérée comme proportionnelle à l'intensité des teintes; car, si l'on fait un troisième examen après avoir déterminé la nouvelle dilution à donner à l'alcool, on obtient une intensité égale à celle du type.

M étant la dilution qu'il a fallu donner à l'alcool, la proportion d'aldéhyde par litre est

$$0,050 \times M.$$

Si la quantité d'aldéhyde est inférieure à 50^{mgr} par litre, on agit sur le type au lieu d'agir sur l'alcool à analyser.

La dilution doit se faire avec de l'alcool à 50° totalement exempt d'aldéhydes.

L'alcool absolu du commerce contenant toujours des aldéhydes (jusqu'à 30^{mgr} par litre) demande à être purifié.

Voici un procédé qui permet de l'obtenir tout à fait exempt d'aldéhydes, de furfurol et de bases.

Dans un litre d'alcool absolu, on ajoute 10^{cc} d'aniline et 10^{cc} d'acide phosphorique à 45° B., puis on fait bouillir une heure au réfrigérant ascendant.

L'alcool distillé, étendu de son volume d'eau et traité par la rosaniline bisulfitée, ne donne plus aucune coloration; or, dans les mêmes conditions, on observe encore une légère coloration avec des alcools ne contenant plus que 1^{mgr} d'aldéhyde par litre.

Furfurol.

Le dosage du furfurol se fait, comme celui des aldéhydes, avec le colorimètre, mais il est moins long parce que l'intensité des teintes est proportionnelle à la teneur en furfurol.

Nous nous servons d'une liqueur type au $\frac{1}{5000000}$, et nous ramenons par dilution les alcools à ne contenir à peu près que cette proportion de furfurol, car au-dessus la coloration est trop intense pour pouvoir être facilement appréciée.

On ajoute à 10^{cc} du type et à 10^{cc} d'alcool 10 gouttes d'aniline et 2^{cc} d'acide acétique, puis on compare au colorimètre après 20^{m} à 30^{m} de digestion.

La solution de furfurol se conserve également bien, le procédé est très sensible et permet d'apprécier $\frac{1}{10}$ de milligramme de furfurol par litre d'alcool.

Alcools supérieurs.

L'acide sulfurique n'a d'action, dans les conditions où il est employé, que sur les aldéhydes et sur les alcools supérieurs. Il en résulte que, si l'on peut se débarrasser des aldéhydes, la coloration développée sera uniquement due à la présence des alcools supérieurs.

MM. Girard et Rocques ont indiqué dans un essai de dosage de l'alcool amylique en présence d'aldéhyde éthylique, un procédé de fixation de l'aldéhyde par le chlorhydrate de métaphénylène-diamine.

Ce procédé nous a donné de très bons résultats; mais il a l'inconvénient, lorqu'on pousse à fond la distillation, de laisser passer avec la vapeur d'eau une petite quantité de la combinaison jaune verte fluorescente, d'aldéhyde et d'amine, qui colore l'alcool distillé.

La réaction à l'acide sulfurique ne peut alors plus être appliquée, et si l'on ne distille pas complètement, l'alcool recueilli ne contient pas la totalité des alcools supérieurs.

Nous avons remplacé le chlorhydrate de métaphénylène-diamine par le phosphate acide d'aniline, dont la combinaison est suffisamment stable pour permettre la distillation à sec au bain de sel.

Ce réactif a en outre l'avantage de retenir complètement par son acide phosphorique les bases qui pourraient se trouver en dissolution dans l'alcool.

Un mélange au $\frac{1}{1000}$ dans l'alcool à 30° des aldéhydes

éthylique, propionique, butyrique, isobutyrique, valérianique, œnanthylique, de l'acétal, de la paraldéhyde et du furfurol, après traitement par le phosphate d'aniline, a donné un alcool restant complètement incolore par le traitement sulfurique, ainsi que par celui de la rosaniline bisulfitée.

On sait que ce dernier réactif accuse la présence de $\frac{1}{1000000}$ d'aldéhydes.

Il est donc permis, après ce traitement, de considérer l'alcool comme entièrement débarrassé d'aldéhydes.

La même expérience faite en présence des aldéhydes, auxquelles on avait ajouté une proportion connue d'alcool isobutylique, nous a donné, après l'action du phosphate d'aniline, par traitement à l'acide sulfurique, une coloration égale à celle que nous avions obtenue directement avec une solution alcoolique de même teneur en alcool isobutylique.

Nous en concluons que le traitement au phosphate d'aniline n'affecte en rien les solutions alcooliques d'alcool isobutylique, et que celui-ci peut être retrouvé intégralement après séparation des aldéhydes.

Les alcools supérieurs, dont les solutions au $\frac{1}{1000}$ se colorent par le traitement sulfurique, sont les alcools isobutylique, caprylique, œnanthylique et amylique.

Nous avons choisi l'alcool isobutylique comme type auquel nous rapporterons la coloration obtenue avec les alcools à analyser, parce que les solutions au $\frac{1}{10000}$ des trois derniers n'ont plus aucune action sur l'acide sulfurique, tout en ayant encore une odeur très prononcée et très désagréable que ne présentent jamais les alcools du commerce.

Il en résulte que la coloration par l'acide sulfurique est plutôt due à la présence d'alcool isobutylique dont les solutions au $\frac{1}{1000}$ n'ont aucune odeur.

Un raisonnement analogue à celui que nous avons fait pour le dosage colorimétrique des aldéhydes s'applique à celui des alcools supérieurs, dont l'intensité de coloration n'est également pas proportionnelle à la teneur en alcool isobutylique.

Il faut par dilution arriver à obtenir pour l'échantillon une teneur égale à celle du type.

Voici comment on opère :

A 100^{cc} de l'échantillon distillé, on ajoute 1^{cc} d'aniline et 1^{cc} d'acide phosphorique à 45°B.; on chauffe à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, pendant une heure, puis on distille l'alcool à sec au bain de sel.

Le produit distillé, ainsi débarrassé des aldéhydes, du furfurol et des bases, sert à doser les alcools supérieurs.

Pour cela, on ajoute en même temps à 10^{cc} de solution type contenant $0^{gr},250$ d'alcool isobutylique par litre et à 10^{cc} de l'échantillon un volume égal d'acide sulfurique à 66°. On chauffe aussi rapidement que possible et, dès qu'il y a commencement d'ébullition de la masse, on retire du feu et on ne compare colorimétriquement qu'après entier refroidissement.

Il faut que les deux solutions aient exactement le même titre alcoométrique et que les volumes d'alcool et d'acide sulfurique soient bien égaux dans les deux opérations, car une légère différence dans la teneur en alcool ou en acide sulfurique influe sur la coloration produite.

Ce procédé n'est pas aussi sensible que ceux que nous avons décrits précédemment : il ne donne plus aucune indication lorsque la teneur en alcool isobutylique est inférieure à $0^{gr},050$ par litre. Cependant la sensibilité peut être poussée plus loin en opérant avec des alcools à 90°, teneur que présentent toujours des alcools d'industrie. Il est possible, dans ces conditions, de doser encore par litre $0^{gr},010$ d'alcool isobutylique.

Produits azotés.

Les produits azotés sont un terme constant de la fermentation. Les levures sécrètent pendant leur vie des diastases; la formation des matières azotées est surtout considérable pendant l'involution qui se fait déjà à la température de 40°.

Ce phénomène a surtout lieu dans la production des eaux-de-vie où la fermentation n'est pas surveillée. Il se forme alors de l'ammoniaque, des amides, des bases pyridiques et des alcaloïdes : aussi verrons-nous la teneur ne ammoniaque correspondant aux bases être beaucoup plus considérable dans les eaux-de-vie naturelles que dans les eaux-de-vie artificielles et dans les flegmes d'industrie.

M. Lindet a déjà, en janvier 1888, indiqué un procédé de dosage des bases dans les flegmes industriels. Ce procédé est une application de la méthode de Kjeldahl; il exprime en ammoniaque la totalité des produits azotés contenus dans l'alcool soumis à l'analyse.

Nous avons pensé qu'il serait facile de déterminer le poids d'ammoniaque correspondant, d'une part aux amides et à l'ammoniaque saline, et d'autre part aux bases pyridiques et aux alcaloïdes, en soumettant l'alcool à analyser, d'abord à l'action du carbonate de soude, puis ensuite à celle du permanganate de potasse en solution potassique, et en titrant les petites quantités d'ammoniaque produites dans l'une et l'autre opération, avec le réactif de Nessler.

L'expérience a confirmé notre pensée et nous nous sommes arrêtés à la manière de procéder suivante.

On ajoute à 100^{cc} de l'échantillon non distillé 2^{cc} d'acide phosphorique à 45° B., puis on chauffe jusqu'à ce que tout l'alcool soit chassé.

D'autre part, on introduit un litre d'eau distillée et 10^{gr} de carbonate de soude dans un ballon de deux litres.

On distille avec un appareil à reflux jusqu'à ce que l'eau recueillie donne une réaction négative avec le Nessler; on verse alors dans le ballon la solution phosphorique des bases et l'on continue la distillation en recueillant l'eau ammoniacale jusqu'à ce qu'une petite portion ne se colore plus par le Nessler.

Généralement, toute l'ammoniaque a passé dans les 250 premiers centimètres cubes recueillis et même dans une quantité moindre lorsque la teneur en bases est faible.

L'ammoniaque est titrée avec le réactif de Nessler par comparaison avec une solution de chlorhydrate d'ammoniaque correspondant par centimètre cube à $0^{gr},00001$ d'ammoniaque.

Il faut, dans ce dosage, avoir soin de calciner le carbonate de soude dont on se sert, afin d'enlever les traces d'ammoniaque qu'il pourrait contenir. Il faut s'assurer aussi que l'acide phosphorique employé ne contient pas d'ammoniaque, ou bien en doser la quantité pour en tenir compte dans le calcul du résultat.

Avec les rhums et les cognacs qui contiennent souvent des matières sucrées, il arrive que, l'action de l'alcali déterminant la formation de produits ulmiques, l'eau distillée possède une odeur spéciale et se colore en jaune par le Nessler. Il faut prendre garde de ne pas attribuer cette coloration à la présence de l'ammoniaque, ce qui est du reste très facile, car l'ammoniaque se colore instantanément par le Nessler et l'intensité de la teinte est maxima en quelques secondes. Au contraire, la coloration due aux composés volatils, provenant de l'action du carbonate de soude sur les matières sucrées, ne se produit qu'au bout d'une demi-minute et la teinte obtenue est jaune citron trouble au lieu d'être jaune brun limpide.

Il en résulte que le liquide distillé doit être considéré comme totalement exempt d'ammoniaque, lorsque le Nessler ne détermine plus de coloration immédiate et que, dans le dosage de l'ammoniaque, l'appréciation de l'intensité de la teinte doit être faite dans la première demi-minute qui suit l'addition du réactif.

Cette petite cause d'erreur ne se produit pas avec les alcools d'industrie et les alcools ne contenant qu'un extrait très faible.

Lorsqu'on s'est bien assuré, comme il vient d'être dit, qu'il n'existe plus aucun dégagement d'ammoniaque, on ajoute au contenu du ballon 50^{cc} d'une solution contenant par litre 8^{gr} de permanganate de potasse et 200^{gr} de potasse, et l'on continue la distillation en recueillant environ 100^{cc} ou 200^{cc} de liquide, jusqu'à cessation de toute production d'ammoniaque que l'on dose comme précédemment.

Il faut avoir soin que le permanganate soit en excès; si la quantité versée était entièrement réduite, comme cela se présente quelquefois avec des eaux-de-vie chargées en extrait, on ajouterait directement au contenu du ballon quelques gouttes de permanganate. Dans ce cas, il arrive que l'hydrate de sesquioxyde de manganèse formé s'agglomère après quelques instants d'ébullition et détermine les soubresauts qui font casser le ballon.

On remédie à cet inconvénient en faisant d'abord digérer la masse pendant une demi-heure à une température voisine de l'ébullition, jusqu'à ce que l'oxydation des matières organiques soit complète, laissant reposer, puis décantant une portion mesurée du liquide que l'on peut alors sans inconvénient soumettre à la distillation.

L'ammoniaque est dosée dans cette portion de liquide et le poids trouvé est ramené par le calcul à ce qu'il aurait été si l'on avait opéré sur le volume total de la masse.

La réaction de Nessler étant très sensible, il est possible, en opérant comme il vient d'être dit, d'apprécier la formation d'une quantité d'ammoniaque correspondant à $\frac{1}{10}$ de milligramme par litre d'alcool analysé.

Acides.

L'acidité totale est exprimée en acide acétique. On mesure 100^{cc} d'eau-de-vie non distillée, on y ajoute trois à quatre gouttes de phtaléine du phénol, et l'on titre par la potasse décime.

En appelant n le nombre de centimètres cubes de potasse employés, le poids d'acide acétique correspondant est, par litre,

$$n \times 0{,}006 \times 10.$$

Extrait.

50^{cc} de l'échantillon à analyser sont introduits dans une capsule de platine tarée. On chauffe sept heures à l'étuve de Gay-Lussac, puis on pèse. Le poids trouvé multiplié par 20 donne la quantité d'extrait par litre.

Conclusions.

En résumé, la méthode que nous venons de décrire permet, avec un volume de 500^{cc}, d'analyser des alcools ne contenant plus que

$\frac{1}{200000}$ d'acides.

$\frac{1}{200000}$ d'éthers.

$\frac{1}{1000000}$ d'aldéhydes.

$\frac{1}{10000000}$ de furfurol.

$\frac{1}{20000}$ d'alcools supérieurs et $\frac{1}{100000}$ quand on opère avec de l'alcool à 90°.

$\frac{1}{10000000}$ d'ammoniaque correspondant à l'ammoniaque salin et aux amides.

$\frac{1}{10000000}$ d'ammoniaque correspondant aux alcaloïdes et aux bases pyridiques.

Cette sensibilité peut encore être augmentée lorsqu'on opère avec un volume de liquide plus considérable.

Nous avons appliqué cette méthode à l'analyse de quelques alcools d'industrie et de quelques eaux-de-vie naturelles et artificielles.

Le Tableau qui suit donne la composition de l'alcool de cœur, des flegmes et des mauvais goûts provenant d'une opération industrielle faite sur des mélasses de betteraves.

Nous n'indiquons pour le permanganate de potasse que la réduction *instantanée,* et nous marquons o dès que l'alcool reste coloré, même pendant un temps très court.

Composition en grammes par litre des alcools de mélasse de betteraves.

	Flegmes.	Cœur.	Mauvais goûts.	Flegmes de maïs.
Extrait.	0,040	0	0	0,080
Alcool.	44°7	95°9	89°	60°3
Acides (en acide acétique).	0,792	0,060	0,060	0,636
Éthers (en acétate d'éthyle).	0,246	0,070	4,780	0,121
Aldéhydes (en aldéhyde éthylique).	0,045	0,002	5,925	0,081
Furfurol.	0,0015	0	0,002	0,032
Alcools supérieurs (en alcool isobutylique).	1,300	0,010	24,200	1,040
Ammoniaque salin et amides en AzH^3.	0,0106	0,0027	0,156	0,002
Bases pyridiques et alcaloïdes en AzH^3.	0,001	0,0004	0,0054	0,0005
Total des produits étrangers à l'alcool éthylique (extrait non compris).	2,3961	0,1451	35,1284	1,9125
Coefficients d'impureté de l'alcool.	0,65	0,015	4,11	0,36
Coloration par KOH.	Légèr. jaune.	0	Jaune foncé.	Jaune.
Réduction par $KMnO^4$ en liqueur acide. — Avant traitement par KOH.	Réduct. inst.	0	Réduct. inst.	Réduct. inst.
Réduction par $KMnO^4$ en liqueur acide. — Après traitement par KOH.	Réduct. inst.	0	Réduct. inst.	Réduct. inst.

La purification de l'alcool de cœur n'ayant été obtenue qu'avec la colonne à distiller, on voit combien ce procédé est puissant, puisque le coefficient d'impureté des flegmes étant 0,65, celui du cœur n'est plus que de 0,015, c'est-à-dire que l'alcool de cœur est 43 fois plus pur que le flegme.

Nous appelons coefficient d'impureté d'un alcool le rapport du poids total des impuretés (extrait non compris) au poids de l'alcool éthylique contenu dans un même volume de l'alcool analysé. Nous multiplions ce rapport par 100, de sorte qu'il exprime la quantité d'impuretés contenues dans 100^{gr} d'alcool éthylique à 100°.

La quatrième colonne du Tableau donne la composition d'un flegme de maïs. Son coefficient d'impureté (0,36) fait ressortir que ce flegme est plus pur que celui de mélasse, dont le coefficient d'impureté est 0,65.

On remarquera également que la teneur en furfurol (0^{gr},032) est beaucoup plus élevée que celle du flegme de mélasse (0,0015), ce qui tient à l'action de l'acide sur la cellulose du maïs pendant la saccharification.

Le deuxième Tableau donne la composition d'un marc, d'un cognac, d'un rhum et d'un kirsch naturels, ainsi que celle des eaux-de-vie artificielles du commerce correspondantes.

Composition en grammes par litre de quelques eaux-de-vie naturelles et artificielles.

	Marc.		Cognac.		Rhum.		Kirsch.	
	Nature (Beaune 1887).	Fantaisie.	Nature (1860).	Fantaisie.	Nature (Jamaïque 1875).	Fantaisie.	Nature (Rauffach 1886).	Fantaisie.
Extrait	0,100	0,320	6,640	4,120	3,760	3,480	0,176	0,800
Alcool	49°,3	44°,5	48°,5	44°,7	50°,6	41°,6	47°,6	43°,6
Acide cyanhydrique	»	»	»	»	»	»	0,045	0
Acides (en acide acétique)	0,216	0,252	0,600	0,072	0,960	0,060	0,120	0,084
Éthers (en acétate d'éthyle)	1,135	0,281	0,422	0,140	1,056	0,026	0,352	0,158
Aldéhydes (aldéhyde éthylique)	1,363	0,105	0,106	0,027	0,120	0,026	0,058	0,015
Furfurol	0,0008	0,001	0,0065	0,0015	0,023	0,002	0,0058	0,001
Alcools supérieurs (en alcool isobutylique)	1,600	0,130	0,800	0,100	0,340	0,080	0,450	0,050
Ammoniaque et amides en AzH^3	0,001	0.003	0,035	0,004	0,003	0,003	0,004	0,002
Bases pyridiques et alcaloïdes en AzH^3	0,0006	0,0004	0,005	0,002	0,012	0,0013	0,005	0,0005
TOTAL des produits étrangers à l'alcool éthylique (extrait non compris)	4,3164	0,7724	1,9745	0,3465	2,514	0,1983	1,0398	0,3005
Coefficient d'impureté de l'alcool	1	0,2	0,49	0,093	0,58	0,054	0,25	0,083
Coloration par KOH	Jaune intense.	Légèrem. jaune.	Légèrem. jaune.	0	jaune.	0	Légèrem. jaune.	0
Réduction par $KMnO^4$ — Avant traitement par KOH	0	0	0	0	Réduction instantan.	0	0	0
Réduction par $KMnO^4$ — Après traitement par KOH	Réduction instantan.	0	Réduction instantan.	0	Réduction instantan.	0	Réduction instantan.	0

Voici, par ordre de pureté croissante, la liste des alcools sur lesquels ont porté nos analyses :

	Coefficient d'impureté de l'alcool.
Mauvais goût de mélasse de betteraves.....	4,11
Marc naturel..............................	1
Flegmes de mélasse de betteraves.........	0,65
Rhum naturel..............................	0,58
Cognac naturel............................	0,49
Flegmes de maïs...........................	0,36
Kirsch naturel............................	0,25
Marc artificiel...........................	0,21
Cognac artificiel.........................	0,093
Kirsch artificiel.........................	0,083
Rhum artificiel...........................	0,054
Cœur de mélasse de betteraves............	0,015

Les différences de composition sont, comme on le voit, très profondes.

Le coefficient d'impureté fait ressortir que les eaux-de-vie artificielles contiennent de 3 à 10 fois moins de produits étrangers à l'alcool éthylique que les eaux-de-vie naturelles, car le bouquet et la saveur particulière à ces dernières sont évidemment dus à des produits autres que l'alcool éthylique.

Nous croyons être autorisé à penser que, lorsqu'on aura fait un grand nombre d'analyses d'eaux-de-vie dont on connaîtra l'origine, il sera possible de déterminer des limites de composition au delà desquelles les eaux-de-vie pourront être considérées comme falsifiées.

Application de la méthode à l'analyse d'un cognac.

Afin de faire mieux comprendre la méthode que nous venons d'exposer, nous croyons bien faire en en donnant une application à l'analyse d'un cognac.

Vol. de l'échantillon : 500^{cc} { Vol. soumis à la distillation ..... A : 300^{cc} ; Vol. non distillé........ B : 200^{cc} }

ANALYSE DE LA PARTIE DISTILLÉE.

Volume distillé de A............... 280^{cc}
Degré alcoométrique à $+15°$...... $52°$

Le degré alcoométrique du cognac est $\frac{52 \times 280}{300} = 48°,5$

On ajoute au volume de 280^{cc} d'alcool à 52° :
Eau distillée 6
Alcool pur à 50°....... 14

On obtient un volume A′ de 300 d'alcool à 50°.

Dosage des éthers.

Potasse $\frac{N}{10}$ absorbée directement par 50^{cc} de A′.... 2^{cc}
» après saponification par 100 de A′.... 8,8

Poids des éthers en acétate d'éthyle............... $(8^{cc},8 - 2^{cc},2) \times 0,0088 \times 10 = 0^{gr},422$.

Dosage des aldéhydes.

		Teneur des solutions (par litre).	Colorimètre.
Premier essai. —	Liqueur type.........	0,040	20
»	A′ dilué de 2.........	x	12

$$x = \frac{0,040 \times 20}{12} = 0,066.$$

Nouvelle dilution à donner à l'alcool $= \frac{0,065 \times 2}{0,040} = 3,3.$

Deuxième essai. —	Liqueur type........	0,040	20
»	A' dilué de 3,3......	x'	25

$$x' = \frac{0,040 \times 20}{25} = 0,032.$$

$$\text{Nouvelle dilution à donner à l'alcool} = \frac{0,032 \times 3,3}{0,040} = 2,6$$

Troisième essai. —	Liqueur type........	0,040	20
»	A' dilué de 2,6......	x''	19,5

$$x'' = \frac{0,040 \times 20}{19,5} = 0,041.$$

Poids des aldéhydes en aldéhyde éthylique.............................. $0,041 \times 2,6 = 0^{gr},106$

Dosage du furfurol.

	Teneur des solutions (par litre).	Colorimètre.
Liqueur type.............	0,002	20
A' dilué de 2.............	x	12,3

$$x = \frac{0,002 \times 20}{12,3} = 0,00325.$$

Poids du furfurol... $0,00325 \times 2 = 0^{gr},0065$

Dosage des alcools supérieurs.

		Teneur des solutions (par litre).	Colorimètre
Premier essai. —	Liqueur type.........	0,125	20
»	A' dilué de 5.........	x	16

$$x = \frac{0,125 \times 20}{16} = 0,156.$$

$$\text{Nouvelle dilution à donner à l'alcool} = \frac{0,156 \times 5}{0,125} = 6$$

Second essai. —	Liqueur type.........	0,125	20
»	A' dilué de 6.........	x'	19

$$x' = \frac{0,125 \times 20}{19} = 0,131.$$

Poids des alcools supérieurs en alcool isobutylique .... $0^{gr},131 \times 6 = 0^{gr},786$

ANALYSE DE LA PARTIE NON DISTILLÉE.

Dosage de l'extrait.

Poids du résidu de l'évaporation de 50^{cc} de B...... $0^{gr},166$
Poids de l'extrait $= 0,166 \times 40$.................. $6^{gr},64$

Dosage des acides.

Potasse $\frac{N}{10}$ absorbée par 50^{cc} de B....... 5^{cc}

Poids des acides en acide acétique... $5 \times 0,006 \times 20 = 0^{gr},600$

Dosage de l'ammoniaque correspondant à l'ammoniaque salin et aux amides.

Volume de B employé..........................	100^{cc}
Partie recueillie après traitement à K^2CO^3.......	500
Volume de l'eau ammoniacale à laquelle a été ajouté le Nessler..............................	50
Volume de la liqueur type de chlorhydrate d'ammoniaque nécessaire pour amener une intensité de coloration égale..........................	35

Poids de l'ammoniaque correspondant à l'ammoniaque salin et aux amides....... $35 \times 0^{gr},00001 \times 10 \times 10 = 0^{gr},035$

Dosage de l'ammoniaque correspondant aux bases pyridiques et aux alcaloïdes.

Volume de B employé..........................	100^{cc}
Partie recueillie après traitement à $KMnO^4 + KOH$	250

Volume de l'eau ammoniacale à laquelle a été ajouté le Nessler..............................	cc 50
Volume de la liqueur type de chlorhydrate d'ammoniaque nécessaire pour amener une intensité de coloration égale...........................	10

Poids de l'ammoniaque correspondant aux bases pyridiques et aux alcaloïdes. $10 \times 0^{gr},00001 \times 5 \times 10 = 0^{gr},005$ (1)

(1) Ce travail a été fait au Laboratoire municipal de Paris, dont le sous-chef, M. Dupré, a bien voulu nous aider de ses conseils. Nous tenons à lui en témoigner ici toute notre gratitude.

ÉTHERS MONOCHLOROACÉTOACÉTIQUES, CYANACÉTOACÉTIQUES α ET γ. SYNTHÈSE DES ACIDES CITRIQUE ET ACÉTONEDICARBONIQUE;

Par MM. A. HALLER et A. HELD.

Dans un travail publié il y a quelques années (¹), nous avons établi que l'éther cyanacétoacétique, que M. James (²) avait obtenu par double décomposition entre le cyanure de potassium et l'éther monochloroacétoacétique, était identique avec celui que nous avons préparé nous-mêmes, en traitant l'éther acétoacétique sodé par du chlorure de cyanogène. Il en résultait qu'à la formule de M. James il fallait substituer celle que nous avions donnée précédemment. Une nouvelle synthèse (³) de cet éther cyané, que nous avons obtenu en faisant agir le chlorure d'acétyle sur l'éther cyanacétique sodé, est venue confirmer notre manière de voir

$$C^2H^3OCl + CHNa\begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} = NaCl + CH^3.CO.CH\begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}$$

Comme conclusion de notre étude relativement au corps de M. James, nous avons admis que l'éther monochloroacétoacétique employé renfermait le corps

$$\alpha\, CH^3.CO.CHCl.CO^2C^2H^5.$$

Vu le faible rendement en éther α-cyané (20 à 30 pour 100), et ayant constaté la formation en assez grandes quantités d'un autre dérivé cyané, nous avons émis l'hypothèse

---

(¹) *Comptes rendus*, t. CIV, p. 1626.
(²) *Chem. Soc.*, 1887, 286; *Ann. Chem.*, t. CCXL, p. 63.
(³) *Comptes rendus*, t. CV, p. 115.

que le produit de l'action du chlore sur l'éther acétoacétique, dans les conditions où nous avons opéré, pouvait bien être constitué par un mélange des deux isomères α et γ.

Cette hypothèse s'est trouvée fondée, puisqu'il nous a été permis d'isoler un second dérivé cyané de l'éther acétoacétique, celui-là même que M. James croyait avoir découvert.

La production de ces deux composés cyanés, en faisant réagir le cyanure de potassium sur l'éther acétoacétique monochloré, met donc hors de doute la présence des deux éthers α et γ-chlorés dans ce produit.

La formation du produit γ-cyané peut se traduire par

$$\begin{aligned}&CH^2Cl.CO.CH^2.CO^2C^2H^5 + CAzK\\&= CAz.CH^2.CO.CH^2.CO^2C^2H^5 + KCl\end{aligned}$$

et celle du dérivé isomère α peut se représenter par l'équation

$$CH^3.CO.CHCl.CO^2C^2H^5 + CAzK = CH^3.CO.CH\begin{cases}CAz\\CO^2C^2H^5\end{cases} + KCl.$$

Ce dernier est un acide énergique, facile à isoler du mélange, et dont les propriétés sont bien établies, ainsi que la constitution.

Le composé γ n'est qu'un acide faible, décomposant peu ou pas les carbonates alcalins.

On peut le considérer comme le mononitrile de l'éther acétonedicarbonique

$$CAz.CH^2.CO.CH^2.CO^2C^2H^5 = C^2H^5.CO^2.CH^2.CO.CH^2.CO^2C^2H^5.$$

Ces relations nous ont conduits, dès 1887, à chercher à isoler ce corps pour le transformer en éther dicarboxylé, lequel devait nous servir à faire la synthèse de l'*acide citrique* [1].

---

[1] *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 516.

L'ensemble des réactions sur lesquelles repose cette synthèse sont les suivantes :

(1)

$$CH^3.CO.CH^2.CO^2C^2H^5 + Cl^2$$

$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad}_{\text{Éther acétoacétique.}}$$

$$= \underbrace{CH^2Cl.CO.CH^2CO^2C^2H^5}_{\text{Éther monochloracétoacétique } \gamma.} + HCl.$$

(2)

$$CH^2Cl.CO.CH^2.CO^2C^2H^5 + CAzK$$

$$= \underbrace{CAz.CH^2.CO.CH^2.CO^2C^2H^5}_{\text{Éther cyanacétoacétique } \gamma.} + KCl.$$

(3)

$$CAz.CH^2.CO.CH^2.CO^2C^2H^5 + HCl + C^2H^5OH + H^2O$$

$$= \underbrace{C^2H^5.CO^2.CH^2.CO.CH^2.CO^2C^2H^5}_{\text{Éther acétonedicarbonique.}} + AzH^4Cl.$$

(4)

$$C^2H^5.CO^2.CH^2.CO.CH^2.CO^2C^2H^5 + CAzH$$

$$= \underbrace{C^2H^5.CO^2.CH^2.\overset{OH}{\underset{CAz}{C}}-CH^2.CO^2C^2H^5}_{\text{Cyanhydrine de l'éther acétonedicarbonique.}}$$

(5)

$$C^2H^5.CO^2CH^2.\overset{OH}{\underset{CAz}{C}}-CH^2.CO^2C^2H^5 + C^2H^5OH + HCl + H^2O$$

$$= \underbrace{C^2H^5.CO^2.CH^2-\overset{OH}{\underset{CO^2C^2H^5}{C}}-CH^2.CO^2C^2H^5.}_{\text{Éther citrique.}}$$

Cette production de l'acide citrique diffère de la belle synthèse de MM. Grimaux et Adam [1], en ce que nous partons d'une molécule renfermant déjà un groupement carboxylique, pour y introduire deux autres, ainsi qu'un

---

(1) *Bull. Soc. Chim.* [2], t. XXXVI, p. 18.

groupement alcoolique; tandis qu'en prenant comme point de départ l'acétone dichlorée MM. Grimaux et Adam ont dû greffer sur cette molécule trois carboxyles et un hydroxyle.

Elle diffère également de celle de M. Kékulé ([1]), qui est parti de l'acide malique.

Après avoir réussi une première fois avec un rendement qui nous a simplement permis de caractériser qualitativement l'acide citrique, cette synthèse a été reprise avec des matériaux plus considérables, et, malgré les difficultés nombreuses auxquelles nous nous sommes heurtés, nous avons réussi à obtenir environ 6^{gr} d'acide pur et cristallisé, quantité plus que suffisante pour en étudier les propriétés, en faire l'analyse et en préparer quelques sels. Dans le cours de ce travail, nous avons cherché à isoler et à caractériser tous les corps intermédiaires qui prennent naissance dans la succession de réactions indiquées plus haut. Si nous n'avons pas réussi à les obtenir tous à un état de pureté suffisante pour l'analyse, leur présence n'en a pas moins été constatée.

Le résultat final de nos opérations, que nous avons atteint, en est une preuve.

Les faibles rendements obtenus en partant de l'acétoacétate d'éthyle, l'état toujours liquide qu'affectent presque tous les dérivés engendrés de cet éther, nous ont déterminés à faire des essais avec l'acétoacétate de méthyle.

L'aptitude que possède l'α-acétocyanacétate de méthyle de cristalliser à la température ordinaire nous avait fait espérer qu'il en serait de même de son isomère γ. La suite de ce Mémoire montrera que ni l'éther éthylé γ-cyané, ni l'éther méthylé ne cristallisent.

Notre travail comprend donc :

([1]) *D. chem. Ges.*, t. XIII, p. 1686.

1° Une nouvelle étude des monochloroacétoacétates d'éthyle et de méthyle;

2° La préparation des éthers cyanés correspondants ;

3° L'étude de l'action de l'acide chlorhydrique sur des solutions alcooliques des éthers γ-cyanés;

4° L'étude des chlorhydrates d'éthers imides chlorés;

5° La synthèse de l'acide citrique.

I. — ÉTHERS MONOCHLOROACÉTOACÉTIQUES.

Monochloroacétoacétates d'éthyle : $C^6H^9ClO^3$.

L'éther monochloroacétoacétate d'éthyle fut préparé pour la première fois par M. Allihn ([1]), qui l'obtint en traitant de l'éther acétoacétique par du chlorure de sulfuryle.

Le point d'ébullition de cet éther était situé entre 193° et 195°. Traité par des solutions ammoniacales de sels de cuivre, de magnésie, de nickel, de cobalt, cet éther fournit des combinaisons métalliques dont la production a conduit l'auteur à attribuer la formule de constitution suivante à l'éther chloré : $CH^3.CO.CHCl.CO^2C^2H^5$ ([1]).

M. W. James (*loc. cit.*) l'a préparé en suivant la méthode de M. Mewes. Dans de l'éther acétoacétique refroidi on fait passer du chlore sec jusqu'à augmentation de 30gr par 100gr de matière mise en œuvre. Le dérivé chloré obtenu bout de 195° à 197°. M. James lui attribue la constitution

$$CH^2Cl.CO.CH^2.CO^2C^2H^5.$$

C'est avec un pareil produit que nous avons opéré pour vérifier le travail cité plus haut.

M. Mewes ([2]), qui ne décrit son procédé qu'environ dix mois plus tard, conseille de chlorurer à la lumière diffuse.

([1]) *D. chem. G.*, t. XI, p. 569.

([2]) *Ann. Chem. und Pharm.*, t. CCXLV, p. 58.

Il donne comme point d'ébullition de son éther 194°.

M. Ivan Ossipoff (1), en étudiant l'influence de la température sur la chloruration successive de l'éther acétoacétique, a constaté qu'à 18°-20° il ne se forme que de l'éther acétoacétique monochloré passant de 192° à 198°. Comme M. Mewes il ne donne d'ailleurs aucune formule de constitution de cet éther.

M. Genvresse (2) a entrepris à son tour l'étude de la chloruration de $CH^3.CO.CH^2.CO^2C^2H^5$. Il a isolé et caractérisé les éthers pentachloro-, tétrachloro- et trichloroacétoacétiques. Chauffés avec de l'acide chlorhydrique à 170°, ces corps se scindent respectivement en pentachloro-, tétrachloro- et trichloroacétone, alcool et acide carbonique. Ce dédoublement conduit l'auteur à attribuer à ces éthers les formules de constitution suivantes :

$CCl^3.CO.CCl^2CO^2C^2H^5$
Éther pentachloroacétoacétique.

$CCl^3.CO.CHCl.CO^2C^2H^5$
Éther tétrachloroacétoacétique.

$CCl^3.CO.CH^2.CO^2C^2H^5$
Éther trichloroacétoacétique.

La formation de ces dérivés étant précédée de celle des composés mono et dichlorés, M. Genvresse en conclut que ces deux éthers ont pour constitution

$CHCl^2.CO.CH^2.CO^2C^2H^5$
Éther γ-dichloroacétoacétique.

$CH^2Cl.CO.CH^2.CO^2C^2H^5$
Éther γ-monochloroacétoacétique.

Ajoutons que le dérivé bichloré fournit par chloruration directe le composé trichloré.

La conclusion de M. Genvresse est fondée, mais la formation du dérivé γ n'exclut pas celle de son isomère α, qui peut prendre naissance en même temps.

(1) *Bull. Soc. Chim*, t. LI, p. 165.
(2) *Comptes rendus*, t. CVII, p. 686.

Vers la même époque ([1]), nous avons démontré, en nous basant sur la formation des deux dérivés acétoacétiques α et γ cyanés aux dépens d'un éther monochloroacétoacétique bouillant à 188°-189°, que ce produit était réellement constitué par un mélange des deux composés chlorés α et γ.

Si l'existence de l'éther α était hors de doute par les travaux de M. Allihn, Propper ([2]), et les belles synthèses de M. Hantzsch ([3]) et de ses élèves, il n'en était pas de même de son isomère γ. Avant la préparation de l'éther γ-cyanacétoacétique on n'avait en effet pas encore obtenu, à notre connaissance du moins, de dérivé de l'éther γ-monochloroaćtoacétique, justifiant sa constitution.

Depuis, la chloruration et la bromuration de l'éther $CH^3.CO.CH^2.CO^2C^2H^5$ a été l'objet de nouvelles études.

M. Schönbrodt ([4]) a préparé à l'état pur les éthers acétoacétiques α-bromé, α-chloré et α-iodé en faisant réagir les haloïdes sur le sel cuprique de l'éther acétoacétique :

$$\begin{array}{l} CH^3.CO.CH-CO^2C^2H^5 \\ \qquad\qquad\;\; | \quad >Cu \qquad + 4\,Cl \\ \qquad\qquad\;\; CH \\ \qquad\quad\;\; / \qquad \backslash \\ CH^3.CO \qquad CO^2C^2H^5 \end{array}$$
$$= CuCl^2 + 2(CH^3.CO.CHCl.CO^2C^2H^5).$$

Ajoutons que M. Schönbrodt, en faisant réagir l'éther iodé sur l'éther acétoacétique sodé, a obtenu de l'éther diacétosuccinique

$$\begin{array}{l} CH^3.CO.CHI.\;\;CO^2C^2H^5 \\ CH^3.CO.CHNa.CO^2C^2H^5 \end{array} = NaI + \begin{array}{l} CH^3.CO.CH-CO^2C^2H^5 \\ \qquad\qquad\;\; | \\ CH^3.CO.CH-CO^2C^2H^5 \end{array}.$$

([1]) *Comptes rendus,* t. CVIII, p. 516.
([2]) *Ann. Chem.* t. CCXXII, p. 50.
([3]) *Deut. Chem. Ges.,* t. XX, p. 1290.
([4]). *Ann Chem. Pharm.* t. CCLIII, p. 168.

Cette réaction ajoute une preuve de plus à la constitution des dérivés obtenus par ce savant.

Enfin M. Hantzsch [1] vient de signaler deux élégantes réactions qui permettent de distinguer nettement les dérivés α-chloré et bromé de leurs isomères γ.

Lorsqu'on traite les dérivés α par de la sulfourée ou de la thiacétamide, il se produit les réactions suivantes :

$$\begin{array}{l} \text{COORCHBr} \\ \quad | \\ \text{CH}^3\text{CO} \end{array} + \begin{array}{l} \text{HS} \\ \ | \\ \text{C(AzH}^3 \text{ ou CH}^3) \\ / \! / \\ \text{AzH}^2 \end{array}$$

Sulfourée ou thiacétamide.

$$= \begin{array}{l} \text{COOR.C——S} \\ \qquad \| \qquad | \\ \text{CH}^3\text{.C} \quad \text{C.(AzH}^2 \text{ ou CH}^3\text{).HBr} + \text{H}^2\text{O.} \\ \quad \diagdown \\ \qquad \text{Az} \end{array}$$

Éther amidométhylthiazolcarbonique ou dimythylthiazol carbonique.

Les dérivés γ fournissent, dans les mêmes circonstances, les composés isomères

$$\begin{array}{l} \qquad \text{CH}^2\text{Br} \\ \qquad \ | \\ \text{CO}^2\text{R.CH}^2\text{.CO} \end{array} + \begin{array}{l} \text{HS} \\ \ | \\ \text{C(AzH}^2 \text{ ou CH}^3) \\ / \! / \\ \text{HAz} \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} \qquad \text{CH——S} \\ \qquad \| \qquad | \\ \text{COOR.CH}^2\text{.C} \quad \text{C.(AzH}^2 \text{ ou CH}^3\text{).HBr} + \text{H}^2\text{O.} \\ \qquad \diagdown \ / \! / \\ \qquad \text{Az} \end{array}$$

Ces synthèses ont conduit M. Hantzsch à confirmer la constitution de l'ether α chloré d'Allihn, et celles des deux

(1) *D. chem. Ges.*, 23, p. 2339.

éthers bromoacétoacétiques, dont l'un, le dérivé α, a été préparé par la méthode de Schönbrodt, et dont l'autre a été obtenu par action directe du brome sur l'éther acétoacétique (Duisberg). Comme l'a fait remarquer ce savant, il semble donc que, par action directe du chlore sur l'éther acétoacétique, il se forme, dans les conditions ordinaires de température, le dérivé α, tandis qu'avec le brome c'est, au contraire, le composé β qui prend naissance.

La production de l'éther γ-chloré par chloruration directe trouve peut-être son explication dans les conditions spéciales dans lesquelles nous avons opéré.

Préparation du monochloroacétoacétate d'éthyle. — Nous avons montré qu'en faisant passer un courant de chlore dans l'éther acétoacétique, en suivant les indications de MM. Mewes et James, on obtenait principalement de l'éther α chloré [1]. Ce produit, traité par du cyanure de potassium, fournit en effet de 20 à 30 pour 100 d'éther α acétocyanacétique.

Notre but étant surtout d'obtenir le composé γ, nous avons dû chercher à modifier le mode opératoire.

Dans nos essais de chloruration, nous avons été guidés par les considérations suivantes :

On sait que l'éther acétoacétique se comporte, dans beaucoup de circonstances, comme un corps à fonction acétonique, et qu'il se prête à des substitutions analogues à celles de l'éther malonique.

D'autre part, il a été démontré que son dérivé bibromé, traité par du sodium, fournit de l'éther quinonehydrocarbonique, et que l'éther $CH^3.CO.CH^2.CO^2C^2H^5$ lui-même, ainsi que la plupart de ses dérivés, donnent, à l'égard des phénols, des colorations bleues, violettes, rouges avec le perchlorure de fer [2]. Enfin, dans un

(1) *Comptes rendus,* t. CIV, p. 1626.

(2) Wedel et Geuther, *Ann. Chem.,* t. CCXIX, p. 70, 116.

grand nombre de synthèses, il se comporte nettement comme un éther alcool ou phénol.

Cette aptitude à changer de fonction suivant les circonstances, l'a fait envisager comme un corps tautomère, pouvant fonctionner tantôt comme un éther β acétonique,

$$CH^3-CO.CH^2-CO^2C^2H^5,$$

tantôt comme un éther phénol ou alcool tertiaire,

$$CH^3.COH=CH.CO^2C^2H^5.$$

Or on sait comment le chlore réagit vis-à-vis des corps aromatiques à chaîne latérale. Suivant qu'on le fait arriver dans le corps même, ou dans sa vapeur, la substitution a lieu dans le noyau ou dans la chaîne latérale.

Attribue-t-on à l'éther acétoacétique la formule de Geuther, sa transformation en dérivé α-chloré, quand on fait passer le chlore dans le liquide, peut trouver son explication dans l'analogie que ce corps présente avec les substances aromatiques (¹). L'éther aurait, en effet, la constitution

$$CH^3.COH=CCl.CO^2C^2H^5$$

et renfermerait un groupement analogue à celui du phénol orthochloré.

Mais, pour que l'analogie soit complète, il faut que le chlore, en réagissant sur les vapeurs d'éther acétoacétique,

---

(¹) Des considérations du même genre que celles que nous venons de développer et qui, dès nos premières études, ont présidé à nos essais (*Comptes rendus*, t. CVIII, p. 516), ont été exposées tout récemment par M. Roubleff (*Ann. Chem.*, t. CCLIX, p. 256) pour expliquer la formation des éthers α et γ chlorés. Remarquons cependant que, si ces considérations trouvent partiellement leur application aux dérivés monochlorés, elles sont loin d'être justifiées par ce qui se passe quand on traite l'éther par le brome.

se porte sur l'extrémité de la molécule (chaîne latérale) et donne naissance à l'éther γ chloroacétoacétique

$$CH^2Cl.COH = CH^2.CO^2C^2H^5.$$

C'est donc guidés par ces analogies que nous avons eu l'idée de modifier le procédé de chloruration employé jusqu'alors.

On introduit l'acétylacétate d'éthyle par portion de 100^{gr} dans des vases à large section, de façon à occuper une faible épaisseur, et l'on fait arriver dans ces vases, bien refroidis, un courant de chlore sec, par un tube dont l'extrémité se trouve à 3^{cm} ou 4^{cm} au-dessus de la surface du liquide.

Dans ces conditions, l'absorption du chlore est très vive : il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique et, au bout d'une demi-heure environ, l'augmentation de poids étant de 30^{gr}, on interrompt le courant de chlore.

Le produit est étendu de 3 à 4 fois son volume d'éther, puis lavé avec de l'eau. On dessèche la liqueur sur du chlorure de calcium, on chasse l'éther par distillation et l'on rectifie au bain de sable.

On obtient ainsi les fractions suivantes :

1° De 180° à 188°, de 1 à 2 pour 100 du produit total.
2° De 188° à 189°, de 55 à 60 pour 100 »
3° A 194°, de 15 à 20 pour 100 »
4° De 195° à 200°, le reste.

Le dosage du chlore dans ces différentes fractions a donné :

	Cl pour 100.	Calculé pour $C^6H^9ClO^3$.
Produit bouillant de 188° à 189°...	21,16 et 21,37	21,58
» » à 194°.........	22,32 et 21,64	»
» » de 195° à 200°...	25,61	»

La portion passant entre 188° et 189° est donc la plus

pure; c'est sur elle que nos recherches ultérieures ont porté.

Ces données étant établies, et pour arriver rapidement à une purification aussi complète que possible, nous avons toujours rectifié sous pression réduite le produit brut lavé et séché. Dans ces conditions, nous recueillions la portion passant entre 105° et 106° ($H = 20^{mm}$ à 25^{mm}), c'est-à-dire celle qui correspondait au produit distillant entre 188°-189° à la pression ordinaire.

Propriétés. — Le produit ainsi obtenu est un liquide incolore, plus lourd que l'eau, d'une odeur très irritante, provoquant le larmoiement, se colorant peu à peu en jaune sous l'influence de la lumière et dégageant alors des vapeurs d'acide chlorhydrique.

Il se conserve presque indéfiniment, sans se décomposer, dans l'obscurité ou dans des vases en verre brun. Cet éther se dissout très peu dans l'eau, en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse, additionnée d'une goutte de perchlorure de fer, se colore en violet rouge d'une façon plus nette que l'acétoacétate d'éthyle.

Comme nous le verrons dans la suite, malgré la constance de son point d'ébullition à la pression normale et dans le vide, cet éther renferme encore du dérivé α. Ni les rectifications répétées, ni les essais faits dans le but d'amener une solidification partielle par refroidissement, au moyen du chlorure de méthyle, n'ont abouti à séparer les deux isomères.

Acétylacétate de méthyle monochloré.

La préparation de cet éther se fait identiquement comme celle de son homologue supérieur. On interrompt l'action du chlore quand l'augmentation de poids est de 34^{gr} pour 100 d'éther employé. Quand on a atteint cette aug-

mentation, on étend le produit de 3 à 4 fois son volume d'éther, on lave et on achève la purification comme pour le dérivé éthylé. On obtient ainsi un liquide incolore bouillant à 116°-118°, sous une pression de 60^{mm} à 65^{mm}.

Son odeur et ses propriétés physiques sont, en général, analogues à celles de son homologue.

Sa solution aqueuse se colore en violet foncé avec le perchlorure de fer.

Comme l'éther éthylé, ce produit est constitué par un mélange des deux isomères α et γ, ce dernier, toutefois, en quantité dominante.

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants :

I. Substance...	0,4350	AgCl trouvé....	0,4184
II. Substance...	8,5042	AgCl »	0,4882

	I.	II.	Calculé pour $C^5H^7ClO^3$.
Cl pour 100........	23,85	23,94	23,52

II. — ÉTHERS γ-CYANACÉTOACÉTIQUES.

Cyanacétoacétate d'éthyle $CAz.CH^2.CO.CH^2.CO^2C^2H^5$.

Dans un vase suffisamment spacieux, on introduit 50^{gr} d'éther monochloroacétoacétique qu'on étend de 500^{cc} d'éther absolu. On y ajoute 25^{gr} de cyanure de potassium pulvérisé et bien sec, et l'on agite. Au bout de peu de temps, on remarque que le dépôt augmente considérablement de volume et prend un aspect floconneux et léger. Il faut avoir soin d'agiter fréquemment et vigoureusement pour éviter que ce dépôt ne s'agglomère, ce qui empêcherait une partie du cyanure de potassium d'entrer en réaction. Cette opération se fait à froid. Quand le volume du dépôt n'augmente plus d'une façon appréciable, ce qui arrive au bout de vingt-quatre heures, on décante le li-

quide jaune orange et l'on exprime le résidu. La liqueur éthérée, qui sent assez fortement l'acide cyanhydrique, est additionnée d'une nouvelle portion de 10^gr^ à 15^gr^ de cyanure, et l'on chauffe le mélange dans un appareil à reflux pendant trois à quatre heures. Malgré l'excès de cyanure employé et malgré le concours de la chaleur, on n'arrive jamais à enlever la totalité du chlore de l'éther mis en œuvre.

On filtre la liqueur et on l'agite à plusieurs reprises avec une solution étendue de carbonate de soude. Cette opération a pour but d'enlever l'éther α-acétocyanacétique, formé aux dépens de l'éther α-monochloroacétoacétique que contient toujours le produit chloré. Il s'en trouve d'ailleurs aussi, à l'état de sel de potasse, dans le résidu solide insoluble dans l'éther. La formation de ce corps, du sel de potasse et de l'acide cyanhydrique peut s'expliquer par la série de réactions suivantes :

$$CH^3.CO.CHCl.CO^2.C^2H^5 + CAzK = KCl + CH^3.CO.CH\begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases},$$

$$CH^3.CO.CH\begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} + CAzK = CH^3.CO.CK\begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} + CAzH.$$

On en obtient environ 5 à 7 et quelquefois jusqu'a 10 pour 100 de l'éther chloré employé. On sait déjà que, pour isoler ce composé, il suffit d'aciduler les liqueurs alcalines et d'agiter avec de l'éther. Le dernier dissout le dérivé α-cyané et l'abandonne par évaporation.

La liqueur éthérée renfermant l'isomère γ est desséchée sur du chlorure de calcium. On chasse l'éther au bain-marie et l'on rectifie le résidu sous pression réduite (40^mm^ à 45^mm^).

Au-dessous de 110°, il distille une faible portion, 10

pour 100 environ, d'un liquide incolore, possédant l'odeur intense et le point d'ébullition de l'éther acétoacétique chloré. Il donne, avec le perchlorure de fer, une coloration violette comme le produit primitif.

A partir de 110°, le thermomètre monte rapidement jusqu'à 130° environ ($H = 40\text{-}55^{mm}$), puis vers 135°-138° il reste stationnaire et, à cette température, la majeure partie du produit distille sous la forme d'un liquide huileux, incolore, mais jaunissant au contact de l'air et de la lumière au bout de quelques heures. Avec le perchlorure de fer, il donne une coloration jaune sale, un peu brunâtre, mais sans trace de rouge ou de violet. Il sent de plus fortement l'acide cyanhydrique. Rendement : 20 à 25 pour 100 de l'éther chloré employé.

Des dosages d'azote effectués sur ce produit ont donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.	Calculé pour $C^7H^9AzO^3 = CAz.CH^2.CO.CH^2.CO^2C^2H^5$.
Az pour 100...	7,97	8,08	7,97	9,03

Le même produit, soumis à des rectifications successives, a subi une décomposition progressive marquée par la diminution de l'azote qu'il contient.

Ainsi, après

	Azote pour 100.
Une 1re rectification, il ne renfermait plus que...	7,47
Une 2e » » » ...	6,21
Une 3e » » » ...	5,30

De plus, à chaque rectification, l'odeur d'acide cyanhydrique s'accentuait davantage et il restait chaque fois dans le ballon un résidu noir et poisseux.

La purification de ce produit basée sur la distillation, même sous pression réduite, est impossible. Il convient encore d'ajouter que le composé retient toujours du chlore,

quel que soit le nombre de rectifications auxquelles il a été soumis. Un dosage dans la portion renfermant 7,97 à 8,08 d'azote a accusé 0,25 pour 100 de chlore.

Ces essais répétés de nombreuses fois ne nous ont jamais fourni de produits renfermant plus de 8,08 pour 100 d'azote. Comme nous le verrons plus tard, c'est sur un liquide semblable que nous avons opéré pour arriver au but que nous poursuivions.

γ-cyanacétoacétate de méthyle $CAzCH^2.CO.CH^2.CO^2CH^3$.

La préparation de ce composé est identique à celle de son homologue supérieur. On fait agir le cyanure de potassium sur le monochloroacétate de méthyle dans les mêmes conditions que sur l'éther éthylé. Les mêmes phénomènes se sont reproduits.

On obtient encore un mélange des isomères α et γ-cyanés qu'on sépare de la même manière. Ils se forment dans des proportions analogues à celles des dérivés éthylés.

Le γ cyanoacétoacétate de méthyle rectifié récemment se présente sous la forme d'un liquide assez épais, incolore, mais se colorant en jaune au bout de quelque temps. Il bout à 215°-216° à la pression normale, et vers 127°-128° sous une pression de 20mm à 30mm. Il ne cristallise pas, même à une très basse température, tandis que son isomère α cristallise très facilement et fond à 46°,5. Il ne donne avec le perchlorure de fer qu'une coloration jaune très faible. Le dérivé α colore au contraire le perchlorure de fer en rouge-groseille intense.

Les dosages d'azote dans ce produit nous ont donné :

	I.	II.	Calculé pour $C^6H^7AzO^3$.
Az pour 100......	9,01	8,97	9,93

Une seconde rectification a abaissé la teneur en azote à 7,05 pour 100.

Ce corps est donc aussi instable que son homologue supérieur. Comme lui, il se décompose partiellement pendant la distillation en dégageant de l'acide cyanhydrique.

Bien qu'il ne nous ait pas été possible d'obtenir ces deux dérivés γ-cyanés à l'état de pureté, leur existence n'en est pas moins certaine. Elle est prouvée par leur mode de production et par les réactions auxquelles ils donnent naissance.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SEC, EN PRÉSENCE D'ALCOOL MÉTHYLIQUE OU ÉTHYLIQUE SUR LES ÉTHERS γ-CYANACÉTOACÉTIQUES. — ÉTHERS ACÉTONEDICARBONIQUES.

Nous avons étudié l'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'acétylacétate d'éthyle γ-cyané, successivement en présence de l'alcool éthylique et méthylique, puis sur l'acétylacétate de méthyle cyané, dans les mêmes conditions.

γ-cyanoacétoacétate d'éthyle et alcool absolu.

L'action du gaz chlorhydrique sec sur un mélange de ces deux corps est capricieuse et donne très souvent des résultats différents, alors même qu'on se place dans des conditions qui paraissent rigoureusement identiques. Nous avons commencé par opérer de la façon suivante :

Essai A. — 10^{gr} d'éther γ-cyané sont étendus de leur poids d'alcool absolu, puis introduits dans une fiole renfermant 30^{gr} à 40^{gr} d'alcool absolu saturé à basse température d'acide chlorhydrique sec.

Au bout de peu de temps, le mélange s'échauffe, bien que maintenu dans l'eau très froide ou la glace en été. On agite fréquemment, et la plupart du temps, mais pas toujours, il se forme un dépôt cristallin, assez abondant, de chlorhydrate d'ammoniaque.

La même opération a été répétée simultanément dans trois ou quatre flacons, de façon à nous placer dans des conditions identiques de dilution et de température. Jamais nous n'avons obtenu de résultats identiques avec la même série : presque toujours un, rarement deux des flacons ne donnaient lieu à aucune précipitation de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le liquide, dans toutes les préparations, devenait épais, d'une couleur brun rougeâtre, avec fluorescence verte; dans les flacons où le dépôt de chlorure ammonique ne s'était pas spontanément produit, on pouvait le faire apparaître en chauffant doucement au bain-marie.

La formation du sel ammoniac pouvait faire présager celle de l'éther acétonedicarbonique

$$\begin{aligned} & CAz.CH^2.CO.CH^2.CO^2C^2H^5 + HCl + C^2H^5OH + H^2O \\ & = C^2H^5.CO^2CH^2.CO.CH^2.CO^2C^2H^5 + AzH^4Cl. \end{aligned}$$

Les traitements suivants auxquels a été soumis le liquide acide débarrassé du chlorure ammonique par filtration ne nous ont pas donné l'éther cherché dans un état de pureté propre à l'analyse.

La liqueur acide a donc été étendue d'un grand excès d'éther, puis le tout a été lavé avec de l'eau pour enlever l'acide chlorhydrique. La solution a été desséchée sur du chlorure de calcium, distillée au bain-marie, puis rectifiée dans le vide (20^{mm} à 25^{mm}).

Nous n'avons pu obtenir dans ces conditions un produit bouillant à une température fixe; le thermomètre monte uniformément, lentement il est vrai, jusqu'à 190°-200°.

Le liquide distillé est quelque peu coloré en jaune vers la fin et huileux; les premières portions renferment encore un peu d'azote, et toutes, depuis les premières jusqu'aux dernières, contiennent du chlore en quantités variables avec les fractionnements.

L'impossibilité dans laquelle nous nous sommes trouvés

d'obtenir un corps à point d'ébullition constant nous a fait renoncer aux analyses.

Essais B. — Ces tentatives à l'effet d'obtenir un produit pur étant restées sans succès, nous avons opéré sur les portions au sein desquelles il ne s'était pas formé de chlorhydrate d'ammoniaque.

Au lieu de les chauffer pour déterminer la précipitation du sel ammoniac, on les a évaporées dans le vide en présence d'un grand excès de soude caustique et de chaux. Au bout de quelques jours, la consistance du produit est devenue pâteuse et la masse, d'un brun rouge assez clair, est parsemée de cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque. On broie ce résidu avec du sable fin et on l'épuise avec de l'éther. Les liqueurs éthérées sont filtrées et évaporées à l'air libre.

En opérant de la sorte, nous avons obtenu, à deux reprises, une cristallisation de fines aiguilles blanches, extrêmement légères, qui nous ont fourni à l'analyse les nombres suivants :

I. Matière.....	0,3574	AgCl trouvé.....	0,2394
II. »	0,4732	AzH^3 »	0,03566

ce qui, réduit en centièmes, donne

	Pour 100.	Calculé pour $C^9H^{16}ClAzO^4$.
Azote..........	6,21	5,89
Chlore.........	15,25	14,94

Le léger excès de chlore et d'azote trouvé provient de traces de chlorhydrate d'ammoniaque, très difficile à éliminer, qui pouvaient encore souiller le produit.

Le corps $C^9H^{16}Cl.AzO^4$ n'est autre chose que le chlorhydrate d'éther imide correspondant à l'éther acétone di-

carbonique formé en vertu de la réaction

$$C^2H^5.CO^2.CH^2CO.CH^2.CAz + HCl + C^2H^5OH$$

$$= C^2H^5.CO^2.CH^2.CO.CH^2C\begin{cases}AzHHCl\\ OC^2H^5\end{cases}.$$

Les cristaux de ce chlorhydrate d'imide sont décomposés par l'eau avec formation de chlorhydrate d'ammoniaque et mise en liberté d'un corps huileux colorant les persels de fer en rouge, et qui ne peut être que de l'acétonedicarbonate d'éthyle,

$$C^3H^5.CO^2CH^2CO.CH^2.C\begin{cases}AzHHCl\\ OC^2H^5\end{cases} + H^2O$$

$$= C^2H^5.CO^2CH^2CO.CH^2CO^2C^2H^5 + AzH^4Cl.$$

Dès le début de nos essais de saponification de l'éther γ-cyané, nous avons cherché à obtenir ce chlorhydrate d'éther imidé. La facilité avec laquelle ces sortes de composés, qui sont en général cristallisés, se transforment en éthers correspondants, nous avait engagé à mettre tous nos soins à la préparation du chlorhydrate d'éther imide, dérivé du γ-acétoacétate d'éthyle. Malgré des essais nombreux, nous n'avons pu obtenir ces cristaux que deux fois et en très petite quantité; il nous a été impossible de déterminer exactement les conditions de température, de dilution, etc., dans lesquelles il faut se placer pour qu'ils prennent naissance.

Essais C. — Relatons, pour terminer ce sujet, qu'en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans l'éther γ-cyané étendu de deux à trois fois son poids d'alcool absolu, le mélange étant maintenu dans la glace, on obtenait au bout de quelques heures un dépôt de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le liquide, traité comme dans le cas des essais A, nous a fourni les mêmes produits chlorés, distillant entre 100° et 200° dans le vide, mais sans point d'ébullition fixe.

On verra plus loin les résultats obtenus avec le γ-cyanacétoacétate de méthyle, ainsi que les conclusions qu'on en a tirées. Ces conclusions trouvent leur application aux recherches qui précèdent.

Acétonedicarbonates d'éthyle et de méthyle.

Pour avoir des produits de comparaison avec les éthers que nous comptions obtenir dans le cours de nos recherches, nous avons préparé les deux éthers acétonedicarboniques d'éthyle et de méthyle par les procédés connus. Le second de ces composés n'a pas encore été décrit.

L'acide acétonedicarbonique a été obtenu en faisant agir l'acide sulfurique fumant sur l'acide citrique parfaitement desséché (¹).

Les éthers ont été préparés en saturant de gaz chlorhydrique sec des dissolutions bien refroidies de l'acide $CO^2H.CH^2.CO.CH^2.CO^2H$ dans l'alcool méthylique ou dans l'alcool éthylique. Après vingt-quatre heures de contact, on précipite par l'eau et l'on épuise à plusieurs reprises à l'éther. Les solutions éthérées sont réunies et distillées.

L'*acétonedicarbonate d'éthyle* distille à 171°-172° sous une pression de 40^{mm}. Il est liquide et colore les persels de fer en rouge vif (de Pechmann).

L'*acétonedicarbonate de méthyle* a été préparé de la même manière que l'éther éthylique; mais comme dans ces préparations il se forme en même temps des éthers citriques et que le citrate de méthyle est difficile à séparer par distillation de l'acétonedicarbonate de méthyle, on effectue

(¹) H. de Pechmann, *D. Chem. G.* t. XVII, p. 2542. — De Pechmann et Dunschmann, *Ibid.*, t. XVIII, p. 2289.

cette séparation en faisant cristalliser le citrate. A cet effet, on refroidit le produit brut de la rectification, dans du chlorure de méthyle traversé par un courant d'air. Au bout d'une heure environ, il se dépose des cristaux de citrate de méthyle plus ou moins volumineux qu'on sépare par filtration quand leur volume n'augmente plus.

Le liquide, rectifié une seconde, puis une troisième fois, passe à 137°-138° sous une pression de 15mm ou à 150° sous 25mm de pression. Il est incristallisable, même dans le froid produit par l'évaporation du chlorure de méthyle. Il colore le perchlorure de fer en rouge-groseille en solution aqueuse, et en rouge brun intense en solution alcoolique.

L'analyse a fourni les nombres suivants :

Matière	0,4967
CO^2	1,0717
H^2O	0,3228

		Calculé pour $C^7H^{10}O^3$.
C pour 100	58,83	59,15
H pour 100	7,22	7,04

γ-cyanacétoacétate de méthyle et alcool méthylique.

A maintes reprises, nous avons constaté que les dérivés de l'acétoacétate de méthyle différaient de ceux de l'éther éthylé, non seulement au point de vue des propriétés physiques, mais encore dans la manière dont ils se comportent dans les réactions.

Ces observations nous ont engagés à faire nos synthèses en partant de l'acétoacétate de méthyle.

Le γ-cyanacétoacétate de méthyle a donc été dissous dans deux à trois fois son poids d'alcool méthylique, et la solution, bien refroidie, a été saturée de gaz chlorhydrique sec. Le liquide, maintenu dans un mélange de glace et de sel,

dépose, au bout de quelques heures, en assez grande quantité, des prismes blancs, enchevêtrés, ayant de 3mm à 5mm de long sur 1mm de large. On essore ces cristaux à la trompe, on les lave avec un peu d'alcool froid ou d'éther et on les sèche dans le vide en présence de soude caustique. Le poids de ces cristaux atteint et dépasse même quelquefois le poids de l'éther cyané mis en œuvre. Il suffit pour cela de ne pas trop diluer l'éther dans l'alcool méthylique.

Propriétés. — Ce dérivé se présente sous la forme de cristaux incolores, prismatiques, solubles dans l'eau et l'alcool, fondant à 144° en se décomposant.

La solution aqueuse n'est pas décomposée par la potasse à froid, mais à chaud il se dégage de l'ammoniaque. Traitée par de l'azotate d'argent, il se forme un précipité de chlorure d'argent, mais la moitié seulement du chlore se trouve éliminée dans ces conditions. En effet, la liqueur filtrée, bouillie avec un excès de potasse, donne après saturation avec de l'acide azotique une nouvelle précipitation avec l'azotate d'argent.

Le chlore se trouve donc à deux états dans la molécule : l'un sous forme de chlorhydrate, l'autre dans le noyau même.

Les résultats analytiques qui suivent corroborent cette manière de voir.

On a dosé le chlore total et le chlore combiné sous la forme d'acide chlorhydrique.

Chlore total. — On a dissous un poids donné de la substance dans la potasse pure et la solution a été chauffée à l'ébullition pendant environ dix minutes. Après refroidissement, on a neutralisé par de l'acide azotique et précipité par l'azotate d'argent.

			Trouvé.
Matière........	0,5286	Chlorure d'argent..	0,6148

Soit 28,75 pour 100 de chlore.

Chlore combiné par addition. — Une autre portion du corps a été dissoute dans de l'eau légèrement acidulée par de l'acide azotique, et traitée à froid par de l'azotate d'argent. Le précipité a été recueilli, séché et pesé. Les résultats ont été les suivants :

			Trouvé.
Substance........	0,5184	AgCl............	0,3000

soit, en centièmes

	Calculé.
14.30 pour 100....................	14,45

Les chiffres obtenus montrent que la potasse enlève réellement, à froid, la moitié du chlore.

Les dosages d'azote, de carbone et d'hydrogène ont donné les nombres suivants :

		Trouvé.			
Matière....	0,5536	AzH^3...	0,03825	»	
I. Matière..	0,3680	CO^2....	0,4640	H^2O ...	0,1914
II. Matière.	0,3900	CO^2....	0,4915	H^2O ...	0,2070

Réduits en centièmes, tous ces nombres donnent les résultats suivants :

	I.	II.	Calculé pour $C^7H^{13}Cl^2.AzO^4$.
Carbone pour 100....	34,38	33,68	34,14
Hydrogène...........	5,77	5,77	5,28
Azote...............	5,69	»	5,69
Chlore..............	28,75	»	28,86

Le composé $C^7H^{13}Cl^2AzO^4$ représente une molécule de chlorhydrate d'éther imide de l'acétonemonocarbonate de méthyle, plus 1 équivalent d'acide chlorhydrique.

Chauffé avec de l'alcool étendu et légèrement acidulé d'acide chlorhydrique, ce produit se décompose peu à peu en abandonnant du chlorhydrate d'ammoniaque et une huile. Soumise à la distillation, cette huile, qui renferme

beaucoup de chlore, passe à une température très élevée. Elle ne présente point les caractères de l'acétonedicarbonate de méthyle et ne donne pas de coloration rouge avec le perchlorure de fer. Nous reviendrons plus tard sur ce composé ainsi que sur ceux dont l'étude est exposée plus loin.

γ-cyanacétoacétate d'éthyle et alcool méthylique.

On traite ce mélange d'éther et d'alcool comme il vient d'être dit à propos du dérivé méthylique. On obtient au bout de peu de temps une importante cristallisation d'un produit blanc qui, après purification, fond à 122° en se décomposant. Comme les chiffres obtenus par l'analyse le démontrent, ce corps a une constitution semblable à celle du dérivé méthylique. C'est un chlorhydrate d'éther imide de l'éther acétonedicarbonique chloré

$$C^2H^5.CO^2.CH^2.CO.CH^2.CAz + CH^3OH + 2HCl$$
$$= C^8H^{15}Cl^2AzO^4.$$

Comme son analogue, il perd à froid 1 molécule d'acide chlorhydrique quand on le traite par de la potasse, et ne cède la seconde molécule qu'après ébullition avec l'alcali.

Dosage du chlore total.

			Trouvé.
Substance.....	0,434	AgCl.........	0,485

d'où

	Trouvé.	Calculé.
Cl pour 100..........	27,62	27,20

Dosage du chlore précipitable à froid par l'azotate d'argent.

			Trouvé.
Substance....	0,5366	AgCl........	0,3015

d'où

	Trouvé.	Calculé.
Cl pour 100..........	13,89	13,65

Ici encore, on remarquera que la quantité de chlore éliminée à froid représente exactement la moitié de celle du chlore total.

Dosage de l'azote.

I. Substance.....	0,7420	AzH^3...........	0,04717
II. »	0,7425	AzH^3...........	0,05015

d'où

		Calculé pour $C^8H^{15}Cl^2AzO^4$.
Az pour 100..........	5,23	»
»	5,56	5,38

Soumis à l'ébullition avec de l'alcool étendu d'eau, et légèrement acidulé à l'acide chlorhydrique, ce chlorhydrate d'éther imide se décompose, lentement il est vrai, en donnant du chlorhydrate d'ammoniaque et un produit huileux. Ce produit distille dans le vide à une température assez élevée et renferme passablement de chlore. Il ne présente d'ailleurs pas les caractères d'un éther acétonedicarbonique; comme notre but était d'obtenir ce dernier, nous n'avons pas poursuivi l'étude de ce composé. Nous nous proposons de revenir sur ces dérivés et d'en établir la constitution.

DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS AVEC LES ÉTHERS γ-CYANACÉTOACÉTIQUES.

Les réactions qui précèdent montrent que, dans les conditions où nous nous sommes placés, il ne nous a pas été possible d'obtenir un éther acétonedicarbonique exempt de chlore ou de produits étrangers. En ce qui concerne le γ-cyanoacétoacétate d'éthyle, il est cependant certain, comme nous le verrons plus loin, qu'une portion au moins se transforme en l'éther acétonedicarbonique, l'autre étant atteinte plus profondément par l'acide chlorhydrique. La

réaction que subit la dernière partie de cet éther est sans aucun doute analogue à celle qui se passe avec l'éther méthylé γ-cyané ; nous allons essayer d'en donner une interprétation.

Dans le cours de ce travail, nous avons déjà insisté sur la singulière propriété que possèdent les éthers acétoacétiques de fonctionner tantôt comme éthers β-acétoniques, tantôt comme éthers-alcools

$$CH^3.CO.CH^2.CO^2R, \qquad CH^3.COH{=}CH^2.CO^2R.$$

Considérés comme éthers alcools, ces corps constituent des molécules non saturées susceptibles de s'additionner une molécule d'hydracide. Il est vrai que les éthers acétoacétiques ne jouissent pas de cette propriété ; mais l'introduction dans leurs molécules de nouveaux radicaux, et en particulier de radicaux négatifs, pourrait bien, non seulement faire prendre à ces composés la forme éther-alcool, mais encore favoriser l'addition des hydracides.

La littérature chimique contient d'ailleurs déjà des exemples de ces sortes d'addition.

M. E. Lippmann [1], en traitant de l'éther acétoacétique, en solution éthérée, par du brome, a obtenu un composé $C^6H^{10}Br^2O^5$, qu'il considère comme un produit d'addition.

D'autre part, M. Conrad [1] a obtenu un dérivé tétrabromé $C^6H^8Br^4O^3$ en faisant agir un excès de brome sur une solution chloroformique d'éther acétoacétique. On pourrait admettre que dans ces réactions le brome agit d'abord comme substituant, et que la molécule bromée, renfermant un élément négatif en plus, prend la forme

---

[1] *Zeitschrift für Chem.*, 1862, p. 29.
[2] *Ann. Chem.*, t. CLXXXVI, p. 232.

éther-alcool non saturé, et se combine à l'acide bromhydrique naissant :

(1) $$\left\{\begin{array}{l} CH^3.CO{-}CH^2.CO^2C^2H^5 + Br^2 = CH^3.COH = CBr.CO^2C^2H^5 \\ \text{ou} \\ \qquad CHBr = COH{-}CH^2.CO^2C^2H^5 + HBr, \end{array}\right.$$

(2) $$\left\{\begin{array}{l} \qquad CH^3{-}COH = CBr.CO^2C^2H^5 \\ \text{ou} \\ \qquad CHBr = COH{-}CH^2.CO^2C^2H^5 + HBr \\ \qquad\qquad = CH^3.CHOH.CBr^2.CO^2C^2H^5, \end{array}\right.$$

ou

$$CHBr^2.CHOH{-}CH^2.CO^2C^2H^5.$$

On pourrait interpréter d'une façon analogue la formation des dérivés tétrabromés de M. Conrad.

L'existence de ces composés bromés d'addition a été, il est vrai, mise en doute par M. Duisberg, qui admet que, dans les conditions où se sont placés MM. Lippmann et Conrad, il se forme des dérivés mono et tribromés de l'éther acétoacétique.

Quoi qu'il en soit de ces analogies, on peut admettre que, par suite d'une interversion moléculaire provoquée par l'introduction du groupe cyanogène, le noyau $CH^2.CO\cdot CH^2$ de la molécule acétoacétique prend la forme non saturée $-CH^2{-}COH = CH-$ et que ce noyau s'additionne une molécule d'acide chlorhydrique, en même temps que le groupement nitrile se transforme en groupement éther imide.

(1) $$\left\{\begin{array}{l} CAz.CH^2.CO.CH^2.CO^2CH^3 + CH^3OH + 2HCl \\ \qquad = CH^3.CO^2.CHCl.CHOH.CH^2.C\begin{array}{l} /\!\!/ AzHClH \\ \backslash\, OCH^3 \end{array}; \end{array}\right.$$

ou

$$(2)\quad \left\{\begin{array}{l} \mathrm{CAz.CH^2.CO.CH^2.CO^2CH^3 + CH^3OH + 2HCl} \\ = \mathrm{CH^3.CO^2.CH^2.CHOH.CHCl.C}\begin{array}{l} /\!\!/ \mathrm{AzHClH} \\ \diagdown \mathrm{OCH^3} \end{array} \end{array}\right. .$$

Pour le moment, nous ne saurions nous prononcer si la réaction se passe suivant l'équation 1 ou suivant l'équation 2.

L'hypothèse que nous venons d'émettre relativement à la constitution des dérivés de l'éther méthyle γ-cyanacétoacétique, s'applique également aux dérivés mixtes obtenus en faisant agir l'acide chlorhydrique sur une solution de γ-cyanacétoacétate d'éthyle dans l'alcool méthylique

$$\begin{array}{l} \mathrm{C^2H^5.CO^2.CH^2.CO.CH^2.CAz. + CH^3OH + 2HCl} \\ = \mathrm{C^2H^5.CO^2.CH^2CHOH.CHCl.C}\begin{array}{l} /\!\!/ \mathrm{AzHHCl} \\ \diagdown \mathrm{OCH^3} \end{array} \end{array} ,$$

ou

$$\mathrm{C^2H^5.CO^2.CHCl.CHOH.CH^2.C}\begin{array}{l} /\!\!/ \mathrm{AzHHCl} \\ \diagdown \mathrm{OC^2H^3} \end{array} .$$

Elle trouve aussi son application aux dérivés du γ-cyanacétoacétate d'éthyle, et nous permet d'expliquer pourquoi le produit de l'action de l'alcool chlorhydrique sur cet éther renferme toujours du chlore.

Enfin, cette manière de représenter la constitution de ces molécules nous éclaire sur les deux états du chlore qui s'y trouve combiné, et aussi sur les insuccès subis relativement à la préparation de l'éther acétonedicarbonique.

SYNTHÈSE DE L'ACIDE CITRIQUE.

Les recherches qui précèdent montrent :

1° Qu'en faisant agir l'alcool méthylique ou éthylique saturé d'acide chlorhydrique sur le γ-cyanacétoacétate de méthyle ou d'éthyle, on obtient exclusivement des chlorhydrates d'éthers imides chlorés;

2° Qu'en traitant le γ-cyanacétoacétate d'éthyle par de l'alcool éthylique saturé d'acide chlorhydrique, il se forme un composé analogue dans certaines conditions, mais que dans d'autres il se produit du chlorhydrate d'éther imidé non chloré

$$C^2H^5.CO^2.CH^2.CO.CH^2.C\begin{matrix} \nearrow AzH HCl \\ \searrow OC^2H^5 \end{matrix},$$

qui, au sein d'un liquide hydroalcoolique légèrement acide, donne naissance à de l'éther acétonedicarbonique.

Le but de nos recherches étant de faire la synthèse de l'acide citrique, tous nos efforts se sont portés sur la préparation de l'éther acétonedicarbonique; en un mot, nous avons cherché les conditions dans lesquelles ce produit se forme, sinon à l'état pur, du moins en quantité suffisante pour être transformé en cyanhydrine, puis en éther citrique.

Dans les deux cas où nous avons obtenu le chlorhydrate d'éther imide non chloré, nous avons constaté que les essais que nous avait fournis cet éther imide ne renfermaient point de cristaux de sel ammoniac. Notre premier soin a donc été de chercher les conditions exactes dans lesquelles cette précipitation ne se produit pas : après bien des tâtonnements, nous sommes arrivés à trouver le traitement suivant :

10gr d'éther γ-cyanacétoacétique sont étendus de leur

poids d'alcool anhydre, et ce mélange est introduit goutte à goutte dans 20gr d'alcool absolu saturé d'acide chlorhydrique et refroidi dans un mélange de glace et de sel. Il faut avoir soin, pendant l'opération, d'éviter toute élévation de température. En mettant deux heures pour introduire tout l'éther cyané, il ne nous est arrivé qu'une fois sur cinq de voir apparaître spontanément du chlorhydrate d'ammoniaque. Quand cette opération est terminée, et sans laisser se prolonger le contact, on ajoute environ 5cc d'eau, toujours goutte à goutte; puis, l'eau introduite, on verse le liquide dans son volume d'alcool à 90° et on chauffe au bain-marie pendant quelques minutes. Il se dépose alors rapidement un abondant précipité de chlorhydrate d'ammoniaque. Quand il paraît ne plus augmenter, on verse le mélange dans deux ou trois fois son volume d'eau, et on épuise à plusieurs reprises avec de l'éther.

Les solutions éthérées sont réunies, lavées à l'eau, puis soumises à la distillation de façon à avoir une partie de produit dans deux à trois fois son volume d'éther.

Cette liqueur contient une quantité notable d'éther acétonedicarbonique, formé en vertu de la réaction déjà signalée,

$$\begin{aligned}&CAz.CH^2.CO.CH^2.CO^2C^2H^5 + C^2H^5OH + HCl + H^2O\\&= C^2H^5.CO^2CH^2.CO.CH^2.CO^2C^2H^5 + AzH^4Cl.\end{aligned}$$

Nous n'avons pas cherché à le purifier et l'avons directement soumis au traitement indiqué par M. Dunschmann [1] pour préparer l'acide citrique. Le mode opératoire, un peu modifié par nous, est le suivant :

La solution éthérée d'acétonedicarbonate d'éthyle brut est refroidie dans un mélange de glace et de sel, puis additionnée de 5gr à 6gr de cyanure de potassium finement

[1] *Dissert. inaug. Erlangen*, p. 29; 1886.

pulvérisé par 10^{gr} d'éther cyané employé. A ce mélange on ajoute, goutte à goutte, une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique en quantité rigoureusement équivalente au poids de cyanure employé. Il faut avoir soin d'éviter toute élévation de température pendant qu'on effectue cette opération. Le ballon, bien bouché, est ensuite abandonné dans un lieu frais.

Au bout de vingt-quatre heures, on filtre et on chasse l'éther par distillation. Le résidu renferme la cyanhydrine formée selon l'équation

$$C^2H^5.CO^2.CH^2.CO.CH^2.CO^2C^2H^5 + CAzH$$

$$= C^2H^5.CO^2.CH^2.C\begin{matrix} \diagup OH \\ - \\ \diagdown CAz \end{matrix}CH^2.CO^2C^2H^5.$$

On le chauffe dans un appareil à reflux avec de l'acide chlorhydrique concentré. Ce traitement dure environ deux à trois heures et a pour but de saponifier la fonction nitrile

$$C^2H^5.CO^2.CH^2.C\begin{matrix} \diagup OH \\ \\ \diagdown CAz \end{matrix}.CH^2.CO^2C^2H^5 + HCl + 2H^2O$$

$$= C^2H^5.CO^2.CH^2.C\begin{matrix} \diagup OH \\ - \\ \diagdown CO^2H \end{matrix}CH^2.CO^2C^2H^5 + AzH^4Cl.$$

On laisse refroidir et l'on sépare le chlorhydrate d'ammoniaque qui se dépose.

Le liquide est ensuite réduit au bain-marie pour chasser l'excès d'acide chlorhydrique, et le résidu est chauffé à l'ébullition avec un excès de potasse. Cette opération a pour effet de saponifier les fonctions éthers et nitriles qui ont échappé à l'action de l'acide chlorhydrique.

La liqueur renferme maintenant du citrate de potassium

mélangé à du chlorure et à des produits étrangers formés dans le cours des réactions parcourues. Aussi cette liqueur, préalablement neutralisée par de l'acide chlorhydrique, ne précipite-t-elle pas à l'ébullition, quand on l'additionne de chlorure de calcium.

Pour isoler l'acide citrique de ce mélange, on le transforme en citrate de plomb, en ajoutant au liquide neutralisé de l'acétate de plomb. Le précipité plombique est recueilli, lavé, puis mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'acide sulfhydrique. La solution aqueuse, séparée du sulfure de plomb, renferme de l'acide citrique, de l'acide chlorhydrique et un ou plusieurs acides provenant de réactions secondaires.

On concentre, on évapore à sec au bain-marie, et le résidu, broyé avec du sable fin, est épuisé à l'éther, qui dissout facilement l'acide citrique. Par évaporation, l'éther abandonne un sirop épais au sein duquel se déposent peu à peu des cristaux d'acide citrique. Pour le purifier complètement, on le redissout dans l'eau, on neutralise la solution à froid par du carbonate de chaux et l'on fait bouillir. Le citrate de chaux est recueilli, lavé à l'eau bouillante, desséché et pesé. On le redissout dans l'eau et on l'additionne d'une liqueur titrée d'acide oxalique dont le volume équivaut à la chaux contenue dans le sel. On sépare l'oxalate formé et l'on évapore la liqueur dans le vide. Au bout de quelques jours, il se forme, au sein d'un sirop épais, des petits cristaux disposés en étoiles à nombreux rayons qu'on recueille et qu'on exprime entre des doubles de papier.

Ces cristaux ont la saveur de l'acide citrique. Ils fondent à 100° et possèdent toutes les autres propriétés de l'acide citrique naturel.

L'analyse du produit pulvérisé et maintenu pendant deux jours à l'air libre, à la température ordinaire, a donné les résultats suivants :

Substance........	0,3514
CO^2 trouvé..................	0,4399
H^2O »	0,1550

ce qui, réduit en centièmes, donne

		Calculé pour $C^6H^8O^7 + H^2O$.
Carbone............	34,13	34,28
Hydrogène..........	4,90	4,75

On a préparé et analysé les sels de chaux et de plomb.

Le *sel de chaux* obtenu par les méthodes ordinaires a fourni à l'analyse les nombres suivants :

Substance séchée dans le vide......	0,4075
Sulfate de chaux trouvé...........	0,3093

	Pour 100.	Calculé pour $(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 2H^2O$. Pour 100.
Ca.................	22,31	22,47

Le *sel de plomb* préparé par double décomposition a donné à l'analyse les résultats suivants :

Substance séchée à 130°............	0,3940
Sulfate de plomb obtenu...........	0,3590

	Pour 100.	Calculé pour $(C^6H^5O^7)^2Pb^3$. Pour 100.
Pb.................	62,22	62,16

Rendement en acide citrique. — En partant de 50gr de γ-cyanacétoacétate d'éthyle, nous avons obtenu environ 6gr,20 d'acide citrique pur et cristallisé. Il peut en rester environ 4gr à 5gr dans les eaux mères sirupeuses.

ÉTUDE DE LA CHALEUR DE COMBUSTION DE QUELQUES ACIDES ET ANHYDRIDES ORGANIQUES;

Par M. W. LOUGUININE.

Les expériences exposées dans ce Mémoire ont été faites en partie pour contrôler des recherches que j'ai publiées en 1888, dans les *Comptes rendus de l'Académie*. J'avais trouvé dans cette première série d'expériences, pour les chaleurs de combustion des *acides fumarique* et *maléique*, des nombres différents de ceux obtenus plus tard par M. Stohmann, à l'aide d'expériences directes, et par M. Ossipoff, au moyen de l'étude des éthers de ces acides.

Il s'agissait de contrôler mes premières expériences en les répétant sur de nouveaux échantillons de substances; j'ai voulu également me rendre compte s'il existait une différence entre les chaleurs de combustion de quelques acides bibasiques et celle de leurs *anhydrides;* autrement dit, s'il y a absorption ou dégagement de chaleur lors de la transformation de ces acides en leurs anhydrides.

J'avais déjà effleuré cette question pour un cas particulier dans un précédent Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 6me série, t. XVIII), par l'étude de l'*acide camphorique droit* et de *son anhydride*. J'ai joint à cette étude celle de substances différant entre elles par une molécule d'eau de cristallisation, question à laquelle j'avais également touché dans mes expériences sur la *terpine hydratée* et *anhydre* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6me série, t. XVIII); j'y suis revenu encore une fois en étudiant les chaleurs de combustion de l'*acide citrique* contenant 1 molécule d'eau de cristallisation et de l'*acide anhydre*.

Enfin j'ai complété ce Mémoire par les déterminations de chaleur de combustion de plusieurs acides se rattachant aux séries *oxalique* et *lactique*, ainsi que par celle d'acides provenant de l'*acide citrique* par la perte de H^2O ou par le remplacement de OH par H, c'est-à-dire des *acides aconitique et tricarballylique*. Toutes ces expériences ont été faites à neuf avec des échantillons de substances soigneusement purifiées et analysées; dans tous les cas douteux où j'ai pu me trouver en contradiction avec moi-même ou avec mes prédécesseurs, j'ai répété mes expériences sur plusieurs échantillons différents. En un mot, j'ai tâché de prendre toutes les précautions possibles pour que les nombres que je publie actuellement présentent des garanties sérieuses de certitude.

J'indique pour chaque corps étudié les nombres donnant les résultats de son analyse ainsi que les points de fusion, sauf quelques cas où par mégarde le point de fusion n'avait pas été pris à l'avance et toute la substance comburée. C'est M. Griner, chef des travaux du laboratoire de M. Friedel, à la Faculté des Sciences de Paris, qui s'est chargé des purifications, analyses et détermination des points de fusion de toutes les substances que j'ai étudiées. La plus grande partie des substances brutes provenaient de la fabrique Kahlbaum, de Berlin.

L'une des premières conditions pour la réussite d'une expérience de calorimétrie est la stabilité de la température de la chambre de travail durant l'opération. Il est utile également d'opérer toujours à la même température ou du moins à des températures voisines. Pour réaliser ces conditions, j'ai établi dans mon laboratoire un système de chauffage grâce auquel je suis parvenu à maintenir invariable la température de la chambre de travail.

Je donne plus loin la description de ce système, car je crois qu'il peut rendre des services, du moins pour le climat de Paris et du centre de l'Europe.

Pour réaliser les conditions d'une bonne expérience calorimétrique, Thomsen a, comme on le sait, établi dans son laboratoire de Copenhague un thermosiphon dont les tuyaux circulent entre les doubles fenêtres de la pièce dans laquelle il travaille.

A Leipzig, M. Stohmann a établi dans le même but son local d'expériences dans une cave.

La pièce dans laquelle j'opère est longue de $8^m,10$, large de $4^m,20$, haute de $2^m,85$, elle est éclairée par trois grandes baies tournées vers le nord; ces baies sont munies de doubles croisées distantes l'une de l'autre de $0^m,45$; j'ai établi dans cet espace des rampes à gaz dont les robinets sont manœuvrés de l'intérieur du laboratoire; ces rampes ont une longueur de $1^m,30$ et portent cinq becs à gaz; chacune des trois baies est munie à l'intérieur d'un carreau de vitre qui peut se mouvoir à coulisse et contre-poids de manière à faire communiquer l'espace d'air chauffé par les rampes avec l'intérieur du laboratoire. Suivant que la température extérieure est plus ou moins basse, on augmente ou on diminue la flamme des becs de gaz des rampes et on ouvre plus ou moins la vitre à coulisse; le tout, une fois établi pour une température extérieure donnée, permet de maintenir absolument invariable la température de la chambre de travail. Il m'est arrivé de maintenir ainsi une stabilité de température à $\frac{1}{10}$ de degré près durant plusieurs heures, la pièce de travail étant à $17^\circ,0$ et la température extérieure — 5°. Je dois ajouter que les cadres extérieurs des croisées portent sur les côtés, dans l'épaisseur du bois, des fentes longitudinales, larges de $0^m,04$, hautes de $0^m,35$, qui permettent l'évacuation au dehors des produits de la combustion du gaz dans l'espace compris entre les cadres. Avant l'expérience, la pièce de travail était amenée à la température voulue à l'aide d'un poêle à gaz qu'on éteignait au moins une demi-heure avant le commencement des expériences. La pièce de travail donne

sur un vestibule chauffé par un poêle, le vestibule est séparé de la cour par un window et deux portes; enfin les deux autres murs de la chambre de travail sont séparés des murs extérieurs du laboratoire par de légères cloisons en brique entre lesquelles et les murs il y a un espace vide de $0^m,10$ de largeur qui communique avec l'air extérieur par des ouvertures de $0^{mq},10$; cette couche d'air sert à protéger la chambre contre l'effet de la température extérieure. Les rampes à gaz ne sont généralement allumées que lorsque la température extérieure s'est abaissée jusque vers $+5°$; quand elle est au-dessus, les doubles vitres suffisent pour garantir une stabilité de température suffisante dans le laboratoire.

Avant d'entrer dans le détail de mes expériences, je dois constater que dans quelques cas elles diffèrent de celles que j'ai publiées dans les *Comptes rendus de l'Académie* pour 1888 et dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVIII. Ces différences doivent, je le crois, provenir de la purification plus parfaite des substances qui ont servi à mes dernières recherches.

Les substances qui ont servi à mes expériences précédentes avaient été également soigneusement purifiées et analysées, mais les nombres donnés par l'analyse différaient quelquefois des nombres théoriques de 0,25 pour 100 et même de 0,30 pour 100, tandis que les analyses des substances dont l'étude forme le sujet du Mémoire actuel se rapprochent beaucoup plus des nombres théoriques et n'en diffèrent généralement que de 0,1 pour 100 ou de 0,15 pour 100 pour le carbone toujours en moins et l'hydrogène en plus.

Toutes ces expériences ont été faites à l'aide de la bombe Berthelot à parois minces placée dans un calorimètre contenant à peu près 900^{cc} d'eau. Le calorimètre en laiton doré était muni d'un agitateur hélicoïdal, système Berthelot, mis en mouvement par un moteur électrique

Marcel Deprez. Le calorimètre était protégé contre les influences extérieures par le système d'enceintes Berthelot.

A.

CHALEUR DE COMBUSTION DES ACIDES ISOMÈRES CORRESPONDANT AUX FORMULES $C^4H^4O^4$ et $C^5H^6O^4$.

Dans un Mémoire publié en 1888 dans le n° 18, p. 1289, des *Comptes rendus de l'Académie*, j'indiquais l'existence d'une différence considérable entre les chaleurs de combustion des acides isomères fumarique et maléique.

D'après ces premières expériences, les trois acides homologues supérieurs des acides fumarique et maléique, acides également isomères entre eux et correspondant à la formule $C^5H^6O^4$, avaient approximativement les mêmes chaleurs de combustion. Mes conclusions sur le premier point se trouvèrent en désaccord avec les résultats des expériences faites par M. Stohmann, qui a également déterminé directement, à l'aide de la bombe calorimétrique, les chaleurs de combustion des acides fumarique et maléique.

J'avais trouvé pour la chaleur de combustion de :

Acide fumarique...............	318176^{cal}
Acide maléique.................	331702^{cal}

D'après les expériences de M. Stohmann, les chaleurs de combustion seraient :

Du premier acide..............	320300^{cal}
Du deuxième acide............	326900^{cal}

En un mot, d'après M. Stohmann, la différence entre les chaleurs de combustion des acides fumarique et maléique devraient être moindres que celle qui résultait de mes expériences.

Enfin M. Ossipoff a déterminé les chaleurs de combus-

tion de ces deux acides d'une manière indirecte, en partant de la chaleur de combustion de leurs éthers éthyliques, il a trouvé de cette manière pour la chaleur de combustion de l'acide fumarique 317300^{cal}, nombre fort voisin de celui qui résultait de mes expériences;

Et pour la chaleur de combustion de l'acide maléique, 325600^{cal}, nombre se rapprochant beaucoup de celui de M. Stohmann.

Vu ces résultats contradictoires, j'ai cru utile de reprendre l'étude des chaleurs de combustion des acides fumarique et maléique.

M. Ossipoff en discutant les raisons qui ont pu m'amener à trouver pour les chaleurs de combustion de l'acide maléique un nombre supérieur à celui trouvé par lui et par M. Stohmann, indique la possibilité de la présence d'une certaine quantité d'anhydride maléique dans l'échantillon d'acide que j'ai comburé, car, d'après les expériences de Schel et Rencher, l'acide maléique se transforme facilement en son anhydride avec élimination de H^2O, et cela sous l'influence des causes les plus diverses.

Dans une Note publiée dans le *Journal de la Société chimique russe*, t. XXII, p. 319, M. Ossipoff calcule quelle devrait être la chaleur de combustion d'un mélange contenant 4 pour 100 d'anhydride maléique, mélange dont la composition serait fort voisine de $20\,C^4H^4O^4 + C^4H^2O^3$ et dont l'analyse donnerait

	Pour 100.
C	41,67
H	3,38

au lieu de

	Pour 100.
C	41,37
H	3,44

nombres correspondant à l'acide maléique pur.

La chaleur de combustion d'un pareil mélange serait d'après lui 328500^{cal}, nombre fort voisin de celui que j'ai donné dans mon premier travail.

J'avais trouvé à l'analyse de l'échantillon d'acide maléique qui a servi à mes premières déterminations :

	Pour 100.
C.	41,49
H.	3,64

En un mot, l'analyse avait donné pour le carbone un nombre légèrement supérieur au nombre théorique; il y avait, par conséquent, une certaine raison d'admettre l'explication donnée par M. Ossipoff et de reprendre l'étude des acides fumarique et maléique sur de nouveaux échantillons.

(*a*) *Chaleur de combustion de l'acide fumarique* $C^4H^4O^4$.

Cet acide a été étudié sur deux échantillons purifiés par des méthodes différentes et donnant à l'analyse des nombres légèrement différents.

Premier échantillon. — J'ai trouvé à l'analyse :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C.	41,18	41,37
H	3,50	3,44

J'ai fait avec cette substance huit expériences qui m'ont donné pour 1^{gr} de substance comburée :

	cal		cal
1.	2754,7	5.	2751,6
2.	2747,2	6.	2740,6
3.	2754,2	7.	2738,9
4.	2764,0	8.	2749,5

Moyenne : $2748^{cal},9$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,55 pour 100.

Cette moyenne donne pour la chaleur de combustion de 1 molécule en grammes d'acide fumarique, suivant l'équation usuelle,

$$2748,9 \times 116 = 318861^{\text{cal}}.$$

Deuxième échantillon. — J'ai trouvé à l'analyse

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C	41,20	41,37
H	3,50	3,44

J'ai fait également avec cette substance huit expériences qui m'ont donné pour 1^{gr} de substance comburée :

	cal		cal
1........	2753,3	5........	2746,0
2........	2759,0	6........	2742,3
3........	2764,8	7........	2756,6
4........	2768,9	8........	2756,5

Moyenne : $2755^{\text{cal}},0$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,49 pour 100.

Les deux séries d'expériences ont donné des résultats presque identiques ; la moyenne des deux séries que l'on peut regarder comme définitive est $2752^{\text{cal}},4$ pour 1^{gr} de substance comburée, ce qui donne pour la chaleur de combustion de 1 molécule en grammes de l'acide fumarique, suivant l'équation usuelle,

$$2752,4 \times 116 = 319278^{\text{cal}}.$$

Dans mes précédentes expériences, j'avais trouvé pour la chaleur dégagée dans la combustion de la molécule d'acide fumarique $318\,176^{\text{cal}}$, nombre très voisin de celui que je donne actuellement, qui diffère également fort peu de celui trouvé pour cet acide par M. Stohmann (320100^{cal}), mais

est un peu supérieur au nombre donné par M. Ossipoff (317300^{cal}).

b. Chaleur de combustion de l'acide maléique $C^4H^4O^4$.

Cette substance a été également étudiée sur divers échantillons qui ont été soumis à différents modes de purification.

Premier échantillon plusieurs fois cristallisé dans l'acide acétique cristallisable.

L'analyse de cette substance a donné.

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C	41,28	41,37
H	3,52	3,44

J'ai fait avec cette substance quatre expériences.

Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de substance :

	cal		cal
1........	2816,0	3........	2830,0
2........	2832,6	4........	2840,2

Moyenne : $2829^{cal},7$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de $0^{cal},46$ pour 100.

Deuxième échantillon. — Pour éliminer des traces d'acide acétique qui pouvaient rester attachées à la substance, elle a encore une fois été chauffée à l'étuve et analysée après.

Cette substance avait subi moins de cristallisation dans l'acide acétique que celle du premier échantillon.

L'analyse de cette substance a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C.................	41,23	41,37
H	3,50	3,44

J'ai fait avec cet échantillon cinq expériences qui m'ont donné, pour 1^{gr} de substance comburée :

	cal		cal
1........	2815,7	4........	2804,6
2........	2809,2	5........	2815,9
3........	2827,3		

Moyenne : $2814^{cal},6$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,45 pour 100.

Les moyennes des deux séries diffèrent entre elles de 0,54 pour 100, — ce qui doit provenir de ce que les échantillons étudiés n'avaient pas le même degré de pureté. Comme on pouvait supposer que lors de l'échauffement de la substance à l'étuve il s'était produit des traces d'anhydride maléique, j'ai encore une fois chauffé une portion de l'échantillon n° 1 à l'étuve Gay-Lussac, cette fois à la température de 105° durant une heure.

La substance analysée après cette chauffe a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C................	41,31	41,37
H................	3,50	3,44

La substance, comme on le voit, n'a pas varié.

J'ai encore fait quatre expériences avec cet échantillon n° 1, qui avait ainsi été chauffé, et j'ai obtenu pour 1^{gr} de substance comburée :

	cal		cal
1........	2819,9	3........	2827,5
2........	2804,7	4........	2813,5

Moyenne : $2816^{cal},5$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,42 pour 100.

Il faut conclure de ces nombres qu'il n'y avait pas eu de formation d'anhydride maléique, du moins en quantité

appréciable, durant le séjour de la substance dans l'étuve, car autrement l'analyse aurait donné pour C une quantité plus grande, et la chaleur de combustion aurait été trouvée supérieure à celle des expériences faites avec le même échantillon avant l'échauffement.

En prenant la moyenne des deux séries faites sur des échantillons ayant donné les meilleurs nombres à l'analyse, c'est-à-dire entre $2829^{cal},7$ et $2816^{cal},5$, nous obtenons pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1 molécule en grammes de l'acide maléique, suivant l'équation usuelle,

$$2823^{cal},1 \times 116 = 327480^{cal},$$

nombre différant fort peu de celui donné par M. Stohmann ($326\,300^{cal}$) et seulement légèrement supérieur à celui trouvé par M. Ossipoff ($325\,600^{cal}$).

Le nombre que je publie actuellement est inférieur à celui que j'avais donné précédemment d'à peu près 1 pour 100.

Une différence aussi considérable peut provenir, comme l'a supposé M. Ossipoff, de la présence d'une petite quantité d'anhydride maléique dans les échantillons qui avaient servi à mes précédentes expériences; comme je l'ai déjà indiqué, un léger excès de carbone, trouvé à l'analyse, semble confirmer cette supposition.

J'admets donc pour la chaleur de combustion de :

Acide fumarique...............	319278^{cal}
Maléique........................	327480^{cal}

La différence entre les deux chaleurs de combustion est à peu près 8000^{cal}.

M. Stohmann a trouvé pour cette différence une valeur moindre, 6200^{cal};

M. Ossipoff à peu près le même nombre que moi, 8300^{cal}.

Quoique ces dernières expériences m'aient amené à rectifier les nombres correspondant aux chaleurs de combus-

tion de ces deux acides, surtout celui se reportant à l'acide maléique, néanmoins le fait qu'il existe une différence considérable entre leurs chaleurs de combustion se trouve confirmé; ce qui m'amène à supposer que les molécules de ces deux acides isomères ont une structure différente, comme je l'avais déjà indiqué dans mon précédent Mémoire dans les *Comptes rendus* de 1888.

c. Chaleur de combustion des acides isomères de la formule $C^5H^6O^4$.

Ces recherches ont également eu pour but de contrôler celles que j'avais publiées dans les *Comptes rendus* de 1888.

1° *Acide mésaconique* purifié par cinq cristallisations dans l'eau.

L'analyse a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C	46,10	46,15
H	4,70	4,60

La substance fondait à 202°-203° corrigés.

J'ai fait avec cet échantillon sept expériences qui ont donné pour 1^{gr} de substance comburée :

	cal		cal
1	3681,2	5	3689,3
2	3680,1	6	3680,9
3	3694,4	7	3687,9
4	3685,7		

Moyenne : $3685^{cal},7$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,24 pour 100.

Cette moyenne donne pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1 molécule en grammes d'acide mésaconique, suivant l'équation usuelle,

$$3685,7 \times 130 = 479141^{cal}.$$

J'ai donné dans la Note publiée (n° 18 des *Comptes rendus,* 1888) pour la chaleur de combustion du même acide 479063^{cal}, nombre à peu près identique avec celui que je publie actuellement. Vu cette concordance, je n'ai pas cru utile de répéter les expériences sur un nouvel échantillon de substance.

Je crois donc pouvoir admettre pour la chaleur de combustion de l'acide mésaconique le nombre 479100^{cal}.

2° *Acide itaconique* purifié également par trois cristallisations dans l'eau, puis séché pendant trois heures à 100°.

L'analyse a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C................	46,00	46,15
H................	4,70	4,60

La substance fondait à 164°-165° corrigés, degré un peu supérieur à celui généralement admis.

J'ai fait avec cet échantillon sept expériences qui ont donné, pour 1^{gr} de substance comburée :

	cal		cal
1........	3674,2	5........	3677,7
2........	3679,7	6........	3678,5
3........	3672,1	7........	3668,1
4........	3678,3		

Moyenne : $3675^{cal},5$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,20 pour 100. Elle donne pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1 molécule en grammes de l'acide, suivant l'équation usuelle,

$$3675,5 \times 130 = 477815^{cal}.$$

J'avais trouvé dans mes expériences précédentes pour la chaleur de combustion de la molécule de cet acide un nombre à peu près identique : 476580^{cal}.

La substance étudiée dans la première série avait donné à l'analyse :

	Pour 100.	Théorie. pour 100.
C................	46,20	46,15
H................	4,70	4,60

Les nombres de cette analyse sont moins bons que ceux correspondant à la dernière série ; c'est pourquoi je crois pouvoir admettre pour la chaleur de combustion de 1 molécule d'acide itaconique le nombre 477815^{cal}.

Le nombre que je donne actuellement étant fort voisin de celui publié dans les *Comptes rendus*, je n'ai pas cru devoir étudier un nouvel échantillon d'acide itaconique.

3° *Acide citraconique*. La substance a été purifiée par deux cristallisations dans l'éther.

J'ai trouvé à l'analyse :

	Pour 100.	Théorie. pour 100.
C................	46,1	46,15
H................	4,7	4,60

J'ai fait avec cet échantillon sept expériences qui ont donné, pour 1^{gr} de matière comburée, un dégagement de :

	cal		cal
1........	3715,4	5........	3717,9
2........	3700,0	6........	3706,9
3........	3729,9	7........	3699,8
4........	3737,1		

Moyenne : $3715^{cal},3$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,59 pour 100.

J'ai continué la purification de l'acide citraconique qui avait servi à cette première série ; mais l'analyse de l'échantillon ainsi obtenu m'a donné des nombres presque identiques à ceux de la première série. Néanmoins, j'ai

répété mes expériences sur ce nouvel échantillon d'acide. Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

1........	$3734^{cal},2$	5.	$3730^{cal},3$
2........	3743,3	6........	3706,9
3........	3727,8	7........	3711,8
4........	3708,3		

Moyenne : $3723^{cal},5$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,50 pour 100.

Cette série ne diffère de la série précédente que de 0,22 pour 100.

Je prends pour la chaleur de combustion de 1^{gr} d'acide citraconique la moyenne des deux séries, ce qui donne

$$3719^{cal},4$$

et, pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1 molécule en grammes, suivant l'équation usuelle,

$$3719^{cal},4 \times 130 = 483522^{cal}.$$

C'est le nombre que je crois pouvoir adopter pour la chaleur de combustion de l'acide citraconique.

J'avais trouvé dans ma première série d'expériences pour la chaleur de combustion de 1 molécule d'acide citraconique 477867^{cal}, nombre différent de celui de mes dernières expériences de 5655^{cal}, c'est-à-dire d'un peu plus de 1 pour 100. Néanmoins, l'analyse de la substance qui avait servi à mes expériences avait donné des nombres très satisfaisants.

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C................	45,90	46,15
H............ ...	4,41	4,60

Il manquait donc un peu trop de carbone et d'hydrogène

C'est la moyenne des deux séries d'expériences que j'ai faites en dernier lieu qui représente, à mon avis, la chaleur de combustion de l'acide citraconique ; le nombre 483522^{cal} ainsi obtenu fait reconnaître qu'il existe entre les chaleurs de combustion des trois acides isomères correspondant à la formule $C^5H^6O^4$ des différences assez considérables, quoique moins grandes que celles trouvées entre les acides fumarique et maléique ; j'admets donc pour les chaleurs de combustion de ces trois acides isomères :

	cal
Mésaconique..................	479,063
Itaconique....................	477,815
Citraconique..................	483,522

Les deux premiers acides ont des chaleurs de combustion à peu près identiques, mais l'acide citraconique diffère de l'acide itaconique d'un peu plus de 5000^{cal}.

Cette différence est assez importante pour m'amener à supposer comme probable, contrairement à ce que j'avais affirmé dans un travail précédent, que la structure de la molécule de l'acide citraconique diffère de celle de ses deux isomères.

B.

CHALEUR DE COMBUSTION DE QUELQUES ACIDES DU GROUPE DE L'ACIDE OXALIQUE.

Les substances de ce groupe ont été également étudiées dans un travail précédent, mais j'ai cru devoir contrôler mes premières recherches par des expériences faites sur des substances nouvellement purifiées et analysées.

Mes nouvelles recherches ont portées sur les acides

Malonique,
Succinique,
Pyrotartrique,
Subérique,
Sébacilique.

a. Chaleur de combustion de l'acide malonique $C^3H^4O^4$.

L'analyse a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C.	34,40	34,61
H.	3,98	3,84

Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

	cal		cal
1.	1995,5	4.	1998,9
2.	1992,0	5.	2009,6
3.	1997,1		

Moyenne : $1998^{cal},2$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,57 pour 100.

Le nombre publié dans les *Comptes rendus* en diffère de 0,41 pour 100.

Les deux séries d'expériences ont donné, comme on le voit, des résultats fort rapprochés.

En admettant cette moyenne, on a, pour la chaleur de combustion de 1 molécule en grammes de l'acide malonique, suivant l'équation usuelle,

$$1998,2 \times 104 = 207813^{cal},$$

nombre presque identique à celui trouvé par M. Stohmann.

Vu cette concordance, je n'ai pas répété mes expériences sur un nouvel échantillon d'acide malonique.

b. Chaleur de combustion de l'acide succinique $C^4H^6O^4$.

L'échantillon qui a servi aux expériences a donné à l'analyse :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C................	40,50	40,66
H................	5,10	5,09

Il a été dégagé, dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

	cal		cal
1........	2993,5	5........	3012,4
2........	3013,5	6........	2994,7
3........	3014,9	7........	3007,4
4........	3006,9		

Moyenne : $3006^{cal},2$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,42 pour 100.

Elle ne diffère de celle publiée dans les *Comptes rendus* que de 0,38 pour 100, confirmant par conséquent mes expériences précédentes.

La chaleur de combustion de la molécule en grammes de l'acide succinique, suivant l'équation usuelle, sera

$$3006,2 \times 118 = 354732^{cal},$$

nombre différant de celui donné par M. Stohmann de 0,67 pour 100.

La concordance entre mes deux séries d'expériences rend inutile l'étude d'un nouvel échantillon de cette substance.

c. Chaleur de combustion de l'acide pyrotartrique $C^5H^8O^4$.

a. Échantillon provenant du laboratoire de M. Friedel à la Faculté des Sciences de Paris.

L'analyse a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C................	45,24	45,45
H................	6,10	6,06

La substance commence à fondre à 112°.

Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

1........	$3937^{cal},6$	5........	$3915^{cal},4$
2........	3935,0	6........	3924,5
3........	3909,1	7........	3935,1
4........	3928,4	8........	3927,2

Moyenne : $3926^{cal},5$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,44 pour 100.

Ce qui donne pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1 molécule en gramme de cet acide, suivant l'équation usuelle,

$$3926,5 \times 132 = 518298^{cal}.$$

Comme mes expériences précédentes avaient donné un nombre beaucoup moindre, 511700^{cal}, j'ai cru nécessaire de reprendre l'étude d'un nouvel échantillon de cet acide.

La substance étudiée dans cette seconde série d'expériences provenait de la manufacture de Kahlbaum ; elle a été purifiée par quatre cristallisations dans l'eau, puis desséchée dans le vide sur de l'acide sulfurique.

L'analyse a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C................	45,33	45,45
H................	6,10	6,06

Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

1........	$3933^{cal},6$	4........	$3947^{cal},7$
2........	3938,3	5........	3951,5
3........	3952,4	6........	3938,5

Moyenne : $3942^{cal},8$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,24 pour 100.

Les deux séries diffèrent entre elles de 0,41 pour 100.

La chaleur de combustion de 1 molécule en grammes de l'acide pyrotartrique, suivant l'équation usuelle, sera pour cette dernière série

$$3942,8 \times 132 = 520450^{\text{cal}}.$$

La moyenne des deux séries, que je regarde comme définitive, donnera

$$519374^{\text{cal}}.$$

Stohmann avait trouvé pour la chaleur de combustion de cet acide

$$515200^{\text{cal}}.$$

Nombre différant du mien de 0,8 pour 100.

Je crois devoir maintenir le nombre résultant de mes dernières expériences, car il représente la moyenne de quatorze expériences faites sur deux échantillons de substance de provenance différente et toutes les deux de grande pureté.

d. Chaleur de combustion de l'acide subérique $C^8H^{14}O^4$.

La substance a été purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool, puis chauffée à 100° pour chasser les traces d'alcool. L'analyse a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C................	55,00	55,17
H................	8,20	8,04

Cet acide fond à 141° corrigé.

J'ai trouvé pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

1........	$5683^{cal},3$	5.......	$5687^{cal},1$
2........	5678,4	6.......	5676,0
3........	5679,9	7.......	5667,9
4........	5699,7		

Moyenne : $5681^{cal},8$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,32 pour 100.

Cette moyenne ne diffère de celle publiée dans les *Comptes rendus* que de 0,38 pour 100; il y a par conséquent concordance entre les deux séries.

La dernière moyenne donne pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1 molécule en grammes, suivant l'équation usuelle,

$$5681,8 \times 174 = 988633^{cal}.$$

M. Stohmann a trouvé pour la même substance 984700^{cal}, nombre ne différant du mien que de 0,40 pour 100.

Je crois pouvoir maintenir celui que je viens de donner comme provenant de la combustion d'une substance extrêmement pure.

Je n'ai pas répété mes expériences sur cette substance, vu la concordance de mes recherches précédentes et des expériences actuelles, qui de plus toutes les deux ne diffèrent que peu des résultats obtenus par M. Stohmann.

e. Chaleur de combustion de l'acide sébacylique $C^{10}H^{18}O^{4}$.

L'analyse a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C..................	59,28	59,41
H..................	9,06	8,91

J'ai trouvé pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

1.......	$6374^{cal},5$	4.......	$6403^{cal},7$
2.......	6398,5	5.......	6407,0
3.......	6379,2	6.......	6404,9

Moyenne : $6395^{cal},5$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,33 pour 100, et elle ne diffère de celle publiée dans les *Comptes rendus* que de 0,29 pour 100.

Donc encore une fois concordance de mes expériences actuelles avec les expériences déjà publiées.

Cette moyenne donne pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1 molécule en grammes d'acide sébacylique, suivant l'équation usuelle,

$$6395,5 \times 202 = 1291891^{cal}.$$

M. Stohmann avait trouvé pour la chaleur de combustion de cette substance

$$1295300^{cal},$$

nombre ne différant du mien que de 0,26 pour 100.

Vu cette concordance, j'ai cru inutile de reprendre mes recherches sur cet acide.

Je résume dans le Tableau suivant les résultats que j'ai obtenus pour ce groupe d'acide dans mes deux séries d'expériences, la série actuelle et celle qui a été publiée dans les *Comptes rendus*, ainsi que les résultats obtenus par M. Stohmann.

	Dernière série.	Série précédente publiée dans les *Comptes rendus*.	Stohmann.
1. Acide oxalique......	60000^{cal}	60000^{cal}	60200^{cal}
2. » malonique....	207813	208650	207300
3. » succinique. ..	354732	356089	356800

	Dernière série.	Série précédente publiée dans les *Comptes rendus*.	Stohmann.
	cal	cal	cal
4. Acide pyrotartrique.	519734	511672	515200
5. » subérique....	988633	992409	984700
6. » sébacylique...	1291891	1295608	1295300

Il n'y a de différence notable entre les nombres de ces trois séries que pour l'acide pyrotartrique, et je ne puis attribuer l'erreur dont est certainement entaché le nombre de la première série, qu'à une certaine quantité d'humidité que la substance a pu absorber entre l'analyse et l'expérience.

Je réunis dans la Table suivante la série des différences entre les chaleurs de combustion de ces acides homologues, telles qu'elles résultent des nombres cités dans la Table précédente.

Table correspondant aux différences entre ces acides homologues.

	Dernières expériences.	Expériences précédentes.	Résultats obtenus par Stohmann.
Acide malonique ..... / » oxalique.......	cal 147813	cal 148650	cal 147100
» succinique..... / » malonique	146919	147434	149500
» pyrotartrique.. / » succinique.....	165002	155583	158400
» subérique...... / » pyrotartrique...	3 × 156299	3 × 160246	3 × 156500
» sébacylique .... / » subérique......	2 × 151629	2 × 151629	2 × 155300

Je retrouve, dans cette série des différences entre les chaleurs de combustion de ces acides homologues, l'irrégularité que j'ai déjà indiquée dans la Note publiée dans les *Comptes rendus*.

En admettant les nombres donnés par M. Stohmann, pour les acides que je n'ai pas étudiés, on obtient les séries suivantes :

			Différences.
Acide malonique	207800		155800
» méthylmalonique	363300		160000
» diméthylmalonique	523800	isomères.	154100
» éthylmalonique	517900		156700
» méthyléthylmalonique	672000	isomères.	
» propylmalonique	675000		
» isopropylmalonique	671700		
» succinique	356·81		156000
» pyrotartrique	5[illegible]·81		3 × 156600
» subérique	984·81		2 × 1[illegible]
» sébacylique	1296·91		

Comme on le voit, l'acide pyrotartrique n'entre pas dans cette série d'homologues.

Comme j'ai fait avec l'acide pyrotartrique deux séries d'expériences concordantes entre elles, je crois pouvoir maintenir l'affirmation énoncée dans les Comptes rendus.

C.

CHALEUR DE COMBUSTION DE L'ACIDE CITRIQUE ET DE QUELQUES ACIDES QUI EN DÉRIVENT.

J'ai étudié dans ce groupe l'acide citrique ordinaire contenant 1 molécule d'eau, l'acide citrique anhydre, l'acide aconitique et l'acide tricarballylique.

a. Chaleur de combustion de l'acide citrique contenant 1 molécule d'eau de cristallisation

$$C^6H^8O^7 + H^2O = C^3H^4(OH)(CO^2H)^3 + H^2O.$$

L'analyse de cet acide plusieurs fois recristallisé dans l'eau a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C	34,22	34,28
H	5,80	5,71

Cette substance ne peut être comburée dans la bombe qu'avec l'aide de pastilles complémentaires.

Je me suis servi dans ce but de deux pastilles de naphtaline pures et analysées. La naphtaline qui a été employée avait servi aux expériences faites jadis en collaboration avec M. Berthelot pour déterminer la chaleur de combustion de la naphtaline. J'ai tâché de réduire le poids des deux pastilles à un minima qui a rarement dépassé 0gr,05 : la pastille d'acide citrique était placée dans la capsule, entre les deux pastilles de naphtaline.

J'ai observé après quelques expériences un léger dépôt de noir dans la capsule de platine ; du reste, le poids de ce résidu n'a jamais dépassé 0,1 pour 100 de celui de la matière employée : il ne pouvait par conséquent avoir une influence appréciable sur le résultat des expériences.

Les expériences ont été calculées en tenant compte de la quantité de chaleur dégagée dans la combustion des pastilles de naphtaline employées pour enflammer la substance.

J'ai trouvé ainsi qu'il a été dégagé dans la combustion de 1gr d'acide citrique hydraté :

	cal		cal
1.	2260,5	5.	2261,2
2.	2259,3	6.	2255,2
3.	2260,4	7.	2255,0
4.	2256,4	8.	2249,8

Moyenne : 2256cal,1.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,68 pour 100.

Cette moyenne donne pour la chaleur de combustion

de la molécule en grammes de l'acide citrique cristallisé avec 1 molécule de H^2O, suivant l'équation usuelle,

$$2250,4 \times 210 = 472584^{cal}.$$

b. Acide citrique anhydre $C^6H^8O^7 = C^3H^4OH(CO^2H)^3$.

La molécule d'eau a été chassée de l'acide citrique hydraté en chauffant l'acide durant plusieurs heures à l'étuve à 100°.

L'analyse de l'échantillon qui a servi à mes expériences a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C..	37,38	37,50
H.................	4,20	4,10

La substance fond à 152°-153°.

Cet acide, qui a pu être comburé sans employer de pastille de naphtaline, a donné pour 1gr de substance un dégagement de :

	cal		cal
1........	2473,3	5........	2481,0
2........	2488,8	6........	2474,0
3........	2484,6	7.	2472,1
4........	2473,4	8,.......	2475,8

Moyenne : $2477^{cal},9$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,43 pour 100.

Cette moyenne donne pour la chaleur de combustion de la molécule en grammes de l'acide citrique anhydre, suivant l'équation usuelle,

$$2477,9 \times 192 = 475757^{cal}.$$

Stohmann a trouvé la chaleur de combustion de l'acide citrique à volume constant $= 475700^{cal}$, nombre se confondant avec celui que je donne actuellement.

Ce nombre est supérieur d'un peu plus de 3000^{cal} à celui trouvé pour la chaleur de combustion de l'acide citrique hydraté, ce qui indique qu'il y a absorption d'à peu près 3000^{cal} lors de la transformation de l'acide citrique hydraté en acide citrique anhydre, ou autrement dit que 3000^{cal} sont dégagées lors de la fixation de 1 molécule d'eau sur l'acide citrique anhydre et sa transformation en acide citrique hydraté.

Dans un précédent Travail, publié dans les *Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. XVIII, j'ai trouvé un résultat analogue en comparant la chaleur de combustion de l'hydrate de terpine

$$C^{10}H^{16}, 2H^2O + H^2O$$

à celle de la terpine anhydre

$$C^{10}H^{16}, 2H^2O.$$

La chaleur de combustion est égale

Pour la première substance....	1449111^{cal}
Pour la seconde substance.....	1454963^{cal}

Il y a donc absorption de 5252^{cal}, lors de la transformation de la terpine hydratée en terpine anhydre, phénomène absolument analogue à celui que j'ai trouvé pour la transformation de l'acide citrique hydraté en acide anhydre. Dans un travail précédent, j'ai déterminé la chaleur de combustion de l'acide citrique en partant de la chaleur de combustion de l'éther éthylique de cet acide. J'ai trouvé par cette voie indirecte que la chaleur de combustion de cet acide = 480100^{cal} à pression constante.

Le nombre trouvé actuellement (475757^{cal}) a été calculé pour le volume constant.

c. Chaleur de combustion de l'acide aconitique
$C^6H^6O^6 = C^3H^3(CO^2H)^3$.

Cet acide diffère de l'acide citrique par H^2O en moins. Il était intéressant de se rendre compte de l'effet thermique correspondant à cette perte de H^2O.

L'analyse de l'échantillon qui a servi à mes expériences a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C.................	41,30	41,40
H.................	3,40	3,40

La substance fond à 189°-190°.

Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cet acide :

	cal		cal
1........	2778,2	5.......	2775,4
2.......	2760,1	6.......	2761,4
3........	2767,0	7.......	2760,2
4........	2761,3		

Moyenne : $2766^{cal},2$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,43 pour 100.

Cette moyenne donne pour la chaleur de combustion de la molécule en grammes de l'acide aconitique, suivant l'équation usuelle,

$$2766,2 \times 114 = 481319^{cal},$$

nombre supérieur de 5562^{cal} à la chaleur dégagée dans la combustion de l'acide citrique anhydre.

Il suit de là que, lors de la transformation de l'acide citrique en acide aconitique avec élimination de H^2O, il y a absorption de 5562^{cal}.

J'avais étudié préalablement la chaleur de combustion de l'acide aconitique sur un échantillon beaucoup moins pur que celui dont l'étude vient d'être donnée.

J'avais trouvé à l'analyse :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C...	41,10	41,40
H.................	3,63	3,44

Il a été dégagé dans la combustion de 1^gr de cette substance :

	cal		cal
1........	2751,1	5	2737,2
2........	2736,2	6	2730,9
3........	2737,6	7	2748,2
4........	2738,6	8	2731,6

Moyenne : 2738^cal,9.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,45 pour 100.

Comme on le voit, ces deux séries diffèrent d'à peu près 1 pour 100.

C'est naturellement à la première des deux séries d'expériences que je donne la préférence et je ne cite la dernière que pour indiquer la grande influence qu'exerce dans ce genre de recherches le degré de pureté de la substance étudiée.

d. Chaleur de combustion de l'acide tricarballylique.

Cet acide

$$\begin{array}{l} CH^2\,CO^2H \\ | \\ CH\ \ CO^2H \\ | \\ CH^2\,CO^2H \end{array}$$

diffère de l'acide citrique

$$\begin{array}{l} CH^2\quad CO^2H \\ | \\ C(OH)CO^2H \\ | \\ CH^2\quad CO^2H \end{array}$$

par le remplacement de H dans l'acide tricarballylique par

le groupe OH; il était intéressant de comparer les chaleurs de combustion de ces deux acides.

J'ai opéré sur deux échantillons de pureté différente.

Premier échantillon. — L'analyse a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C................	40,70	40,90
H.................	4,58	4,54

Le point de fusion de la substance est 159°.

Cette substance ne peut être comburée dans la bombe qu'avec l'aide d'une pastille de naphtaline; dans ce cas, du reste, une seule pastille placée au-dessus de la pastille d'acide suffit pour amener la combustion.

Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

	cal		cal
1........	2936,9	5.......	2946,4
2........	2965,7	6.......	2931,2
3........	2934,7	7.......	2944,5
4........	2954,6	8......	2918,5

Moyenne : $2938^{cal},2$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,67 pour 100.

Deuxième échantillon. — L'analyse a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C................	41,07	40,90
H.................	4,79	4,54

Comme on le voit, cet échantillon était moins pur que le premier; il y avait excédent de carbone et d'hydrogène et je ne cite la série d'expériences que j'ai faites avec cet échantillon que pour indiquer encore une fois l'influence de la pureté de la substance. Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cette substance.

	cal		cal
1.........	2908,0	5........	2903,3
2.........	2926,5	6.........	2931,8
3.........	2932,3	7.........	2921,1
4.........	2912,5		

Moyenne : $2919^{cal},3$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,55 pour 100.

La moyenne obtenue avec le second échantillon diffère de celle correspondant au premier de 0,74 pour 100.

Je crois devoir admettre comme plus près de la vérité la moyenne des expériences faites avec le premier échantillon qui donne pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1 molécule en grammes de l'acide tricarballylique, suivant l'équation usuelle,

$$2938,2 \times 176 = 517\,123^{cal}.$$

J'ai donné précédemment dans les *Comptes rendus* pour la chaleur de combustion de l'acide tricarballylique $517\,598^{cal}$, nombre extrêmement voisin de celui auquel je m'arrête actuellement.

En comparant la chaleur de combustion de l'acide tricarballylique ($517\,123^{cal}$) à celle de l'acide citrique ($475\,757^{cal}$), on voit que l'introduction de H remplaçant OH lors de la transformation de l'acide citrique en acide tricarballylique amène une augmentation de la chaleur de combustion égale à $41\,366^{cal}$.

Il a été trouvé pour un cas analogue, en comparant la chaleur de combustion de l'acide lactique à celle de l'acide propionique (à pression constante), que la même différence de composition (OH remplaçant H) correspondait à une augmentation de chaleur dégagée lors de la combustion égale à $37\,400^{cal}$, nombre assez voisin du précédent, surtout si l'on tient compte de ce que ces nombres représentent des différences de nombres d'expériences très

considérables : $517\,123^{cal}$ et $475\,757^{cal}$ d'un côté, $366\,900^{cal}$ et $329\,500^{cal}$ de l'autre.

D.

CHALEUR DE COMBUSTION D'ACIDES HOMOLOGUES DE L'ACIDE LACTIQUE.

En partant de l'éther éthylique de l'acide lactique, j'ai trouvé que, lors de la combustion de la molécule en grammes de l'acide lactique, il devait y avoir dégagement de

$329\,500^{cal}$ (à pression constante).

L'acide lactique ne pouvant être obtenu à l'état de pureté, la méthode que j'ai employée jadis reste encore la seule applicable à ce cas.

a. L'homologue inférieur de cet acide est l'acide glycolique ou acide oxyacétique $CH^2\begin{cases}OH\\CO^2.H.\end{cases}$

J'ai étudié la chaleur de combustion de cet acide sur deux échantillons. Quoique cet acide ait été amené à un très grand degré de pureté (je l'ai obtenu à l'état d'admirables cristaux pareils à ceux de la soude), quoique l'analyse ait confirmé la grande pureté de la substance, elle n'en était pas moins (contrairement à l'affirmation de quelques chimistes) très hygroscopique, et, malgré le grand soin que j'ai pris à la transformer aussi rapidement que possible en pastille et à ne la peser qu'à l'abri de l'air, néanmoins, durant l'opération même, la substance attirait toujours un peu d'humidité et je ne puis répondre absolument des nombres que je donne plus loin pour la chaleur de combustion de cet acide.

Premier échantillon. — L'analyse a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C.................	31,43	31,58
H.................	5,35	5,26

Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

1........	$2169^{cal},4$	4........	$2176^{cal},0$
2........	2169,1	5........	2178,5
3........	2168,7		

Moyenne : $2172^{cal},3$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,28 pour 100.

Elle diffère de celle publiée dans les *Comptes rendus* et provenant d'un autre échantillon de substance de 0,54 pour 100.

Deuxième échantillon préparé en faisant cristalliser la substance dans de l'éther anhydre; il a été obtenu à l'état de cristaux ressemblant à ceux de la soude. Ces cristaux devant être pulvérisés pour la préparation des pastilles ont attiré, malgré toutes les précautions prises, un peu d'humidité. Dans l'intervalle de temps entre les expériences, la substance a été conservée sur de l'acide sulfurique dans le vide.

L'analyse a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C.................	31,50	31,58
H.................	5,40	5,26

Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

1........	$2198^{cal},4$	4........	$2210^{cal},9$
2........	2200,9	5........	2195,9
3........	2212,5		

Moyenne : $2203^{cal},7$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne d'à peu près 0,40 pour 100.

Comme on le voit, les deux échantillons ont donné des résultats différant entre eux de 1,40 pour 100. C'est pour-

quoi je ne donne la moyenne des deux séries, c'est-à-dire $2188^{cal},0$ pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{gr} d'acide glycolique, que comme nombre approximatif.

La chaleur dégagée dans la combustion de la molécule en grammes de cet acide sera, en admettant cette moyenne,

$$2188,0 \times 76 = 186288^{cal}.$$

ce qui donne à pression constante 186018^{cal}.

b. Chaleur de combustion de l'acide oxyisobutyrique.

L'analyse de l'échantillon ayant servi aux expériences a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C.................	46,05	46,15
H.................	7,94	7,69

La substance fond vers 80°.

Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

	cal		cal
1........	4525,8	4........	4538,9
2........	4538,3	5........	4533,4
3........	4543,5		

Moyenne : $4536^{cal},0$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,23 pour 100.

Elle ne diffère de celle publiée précédemment dans les *Comptes rendus* que de 0,41 pour 100.

Et elle donne pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1 molécule en grammes, suivant l'équation usuelle,

$$4536,0 \times 104 = 471744^{cal},$$

ce qui donne à pression constante 472014^{cal}.

J'ai trouvé pour les chaleurs de combustion de cette série d'acides les nombres suivants :

	A volume constant.	A pression constante.
1. Acide glycolique (oxyacétique)..	186288^{cal}	186018^{cal}
2. Acide lactique (oxypropionique)..	»	329500
3. Acide oxyisobutyrique..........	471744	472014

Les différences entre les chaleurs de combustion des acides homologues de cette série sont :

Acides lactique et glycolique......	143482^{cal}
Acides oxyisobutyrique et lactique.	142514^{cal}

E.

COMPARAISON DES CHALEURS DE COMBUSTION DE QUELQUES ACIDES ET DE LEURS ANHYDRIDES.

J'ai étudié sous ce rapport :

(*a*) L'acide et l'anhydride maléiques.

(*b*) L'acide et l'anhydride succiniques.

(*c*) L'acide et l'anhydride camphoriques droits.

(*d*) L'acide et l'anhydride phtaliques.

(*e*) L'acide et l'anhydride naphtaliques.

Les anhydrides de tous ces acides sont formés par l'élimination des éléments de l'eau d'une seule molécule d'acide. En dehors de ce fait qu'ils ont en commun, ces anhydrides appartiennent à des groupes absolument différents et, en les étudiant, j'avais l'espoir de trouver une loi générale reliant les chaleurs de combustion des acides à celles de leurs anhydrides; du moins pour les cas où ces anhydrides sont formés aux dépens d'une seule molécule d'acide.

a. Chaleur de combustion de l'anhydride maléique.

Cette substance avait déjà été étudiée par M. Ossipoff, et si j'ai repris la détermination de sa chaleur de combus-

tion, c'est uniquement à la suite des différences notables que j'ai observées plusieurs fois entre les données d'expériences se rapportant à une même substance, mais étudiées sur des échantillons de composition un peu différente.

L'analyse de la substance sur laquelle j'ai opéré m'a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C	48,90	48,90
H	2,10	2,00

La substance fond à 60°.

Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

	cal		cal
1	3416,8	4	3427,1
2	3422,9	5	3410,7
3	3428,0	6	3423,8

Moyenne : $3421^{cal},6$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,32 pour 100, et donne pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1 molécule en grammes de cet anhydride, suivant l'équation usuelle,

$$3421,6 \times 98 = 335317^{cal},$$

nombre très voisin de celui donné par M. Ossipoff 336900^{cal}. Vu la concordance de mes expériences avec celles de M. Ossipoff, je n'ai pas étudié cette substance sur un nouvel échantillon.

J'ai indiqué plus haut que la chaleur de la combustion de 1 molécule en grammes d'acide maléique, suivant l'équation usuelle, est égale à 327230^{cal}.

Il suit de là que, lors de la transformation de l'acide maléique en son anhydride, il y a absorption d'à peu près

9000^{cal}. M. Ossipoff arrive par une autre voie à une conclusion analogue sur la chaleur d'hydratation de l'anhydride maléique.

b. Chaleur de combustion de l'anhydride succinique.

J'ai étudié cette substance sur deux échantillons de pureté un peu différente.

L'analyse du premier échantillon a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C..................	47,82	48,00
H..................	4,28	4,00

Point de fusion : 119°-120°.

Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

1......	$3713^{cal},8$	3......	$3712^{cal},7$
2......	$3704^{cal},7$	4......	$3715^{cal},0$

Moyenne : $3711^{cal},6$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,19 pour 100.

La chaleur de combustion de 1 molécule en grammes de cette substance, suivant l'équation usuelle, sera pour cette moyenne

$$3711,6 \times 100 = 371160^{cal}.$$

L'analyse du *deuxième échantillon d'anhydride succinique* a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C..................	47,90	48,00
H..................	4,10	4,00

Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

	cal		cal
1........	3727,3	4........	3739,4
2........	3717,5	5........	3741,9
3........	3743,7	6........	3719,7

Moyenne : $3730^{cal},98$

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,36 pour 100.

La moyenne de cette série diffère de celle de la série précédente de 0,52 pour 100.

L'analyse de cette deuxième substance a donné des nombres un peu plus rapprochés de la théorie que ceux de la première série. C'est la deuxième série et sa moyenne que je crois devoir adopter pour la chaleur de combustion de l'anhydride succinique, vu la plus grande pureté de la substance étudiée. Cette moyenne donne pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1 molécule en grammes de l'anhydride succinique, suivant l'équation usuelle,

$$373098^{cal}.$$

J'ai trouvé, pour la chaleur de combustion de la molécule en grammes de l'acide succinique, 354732^{cal}.

Il suit de là que lors de la transformation de cet acide en son anhydride il y a absorption de 18366^{cal}.

c. Acides camphorique droit, isocamphorique de M. Friedel et anhydride de l'acide camphorique droit.

Dans des recherches précédentes publiées dans les *Annales de Chimie et de Physique*, novembre 1889, j'ai étudié les chaleurs de combustion de divers acides camphoriques et entre autre celle de l'acide camphorique droit et de son anhydride. L'acide sur lequel j'ai opéré alors avait pour point de fusion 187°.

Son analyse m'a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C..................	59,81	60,00
H..................	8,11	8,00

Cette première série d'expériences m'avait amené à la conclusion que les chaleurs de combustion de cet acide camphorique et de son anhydride étaient à peu près identiques et qu'il n'y avait par conséquent pas d'effet thermique appréciable lors de la transformation de l'un dans l'autre. Comme cette conclusion s'est trouvée être en désaccord avec le résultat des dernières expériences que j'ai faites sur les chaleurs de combustion des anhydrides maléique et succinique comparées à celles des acides correspondants, j'ai cru utile de reprendre l'étude de l'acide camphorique droit et de son anhydride. L'acide qui a servi à mes expériences a été préparé par la méthode ordinaire, l'oxydation du camphre droit à l'aide de l'acide nitrique.

Pour séparer l'acide brut du camphre non attaqué, il a été combiné à la soude; le sel de soude ainsi formé a été décomposé par HCl; on obtient ainsi de l'acide camphorique brut qui a été purifié par plusieurs dissolutions dans l'eau bouillante et cristallisation. L'acide ainsi obtenu a servi à mes précédentes expériences.

En voulant répéter mes recherches sur cette substance, je me suis aperçu qu'il était très difficile de séparer complètement le camphre non attaqué de l'acide formé lors de l'oxydation. Le camphre se dissout probablement dans une solution de camphorate de soude, ce qui se manifeste quand ce dernier est décomposé par HCl. Quand on ajoute cet acide à la solution limpide de camphorate de soude, il se dégage une odeur très appréciable de camphre. Ce camphre reste en grande partie non dissous quand le précipité produit par HCl est dissous dans l'eau bouillante: néanmoins, il est probable qu'une petite quantité de camphre est soluble dans une solution concentrée d'acide camphorique bouillant, car, après avoir répété l'opération plus de six fois de suite, j'ai encore retrouvé des traces d'odeur de camphre. Ce n'est donc qu'avec beaucoup de peine que je me suis procuré un échantillon d'acide camphorique

droit présentant des garanties sérieuses de pureté. Pour y arriver, j'ai soumis à une ébullition prolongée la solution d'acide camphorique, de manière à éliminer les traces de camphre avec la vapeur d'eau.

L'acide sur lequel j'ai opéré avait pour point de fusion 181°, donc un peu supérieur à celui généralement indiqué.

L'analyse a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C..................	59,97	60,00
H..................	8,10	8,00

par conséquent des nombres se rapprochant plus de la théorie que ceux de la substance qui avait servi à mes expériences précédentes.

Il a été dégagé dans la combustion de 1gr de cette substance :

1........	6255cal,1	4........	6231cal,4
2........	6251,0	5........	6269,0
3........	6252,4		

Moyenne : 62[illegible]cal,[illegible].

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,35 pour 100.

Cette moyenne est supérieure à celle que j'ai indiquée dans le Mémoire cité précédemment d'à peu près de 0,7 pour 100. J'ai continué la purification de cette substance, mais l'analyse ne m'a donné que des nombres presque identiques à ceux que je viens de citer ; néanmoins j'ai répété mes expériences sur ce nouvel échantillon d'acide et j'ai trouvé que dans la combustion de 1gr de cette substance il a été dégagé :

1........	6238cal,6	4........	6252cal,1
2........	6281,1	5........	6264,7
3........	6251,7		

Moyenne : 62[illegible]cal,1

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0.55 pour 100.

Cette moyenne se confond presque avec celle trouvée précédemment, ce qui était à prévoir.

En prenant la moyenne des nombres correspondant aux deux séries d'expériences, on obtient pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{gr} d'acide camphorique droit $6248^{cal}.6$, ce qui donne pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1 molécule en grammes de cet acide, suivant l'équation usuelle,

$$6248.6 \times 200 = 1249720^{cal}.$$

Le nombre que j'ai trouvé dans ces dernières expériences pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1^{gr} d'acide camphorique droit se rapproche de ceux que j'ai obtenus en comburant les autres acides camphoriques isomères de l'acide droit, dont les échantillons d'une grande pureté m'avaient été gracieusement donnés par M. Haller.

2. J'ai répété également les expériences déjà faites et publiées sur l'*anhydride de l'acide camphorique droit*.

Cet anhydride a été préparé en partant d'une portion d'acide camphorique très pur, soigneusement séparé du camphre.

J'ai étudié cette substance sur deux échantillons.

Le point de fusion de l'un et de l'autre est de 221°-222°.

L'analyse du premier échantillon a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C	65.80	65.93
H	7.82	7.69

Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

	cal		cal
1.........	6911.1	3.........	6911.7
2.........	6913.0	4.........	6911.2

Moyenne : $6911^{cal}.2$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,30 pour 100.

Le nombre ainsi obtenu diffère de plus de 1 pour 100 de celui que j'ai publié dans mon précédent travail (6824^{cal},14).

Il est vrai que j'ai opéré alors sur un échantillon de substance qui m'a donné à l'analyse :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C................	65,76	65,93
H................	7,73	7,69

Je ne croyais pas alors qu'une aussi petite différence dans la quantité de C trouvée à l'analyse pût avoir une aussi grande influence sur la chaleur de combustion de cet anhydride ; l'expérience que je viens de faire m'a rendu beaucoup plus prudent à cet égard.

Je crois du reste que toute différence dans la quantité de carbone n'a pas à cet égard le même effet et que beaucoup dépend de l'espèce de mélange qui a causé la variation dans la quantité de carbone trouvé à l'analyse.

J'ai repris par conséquent l'étude de l'anhydride camphorique. Je l'ai purifié par trois distillations à pression ordinaire et deux cristallisations dans l'alcool.

L'analyse de ce nouvel échantillon a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C................	65,90	65,93
H................	7,80	7,69

Le point de fusion n'a pas varié.

Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

	cal		cal
1........	6928,0	5........	6930,0
2........	6906,8	6........	6956,9
3........	6945,8	7........	6952,4
4........	6914,9	8........	6942,4

Moyenne : 6934^{cal},9,

un peu supérieure à la précédente, ce qui doit tenir à la pureté encore plus grande de cet échantillon.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,41 pour 100.

Elle donne pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1 molécule en grammes de l'anhydride camphorique, suivant l'équation usuelle,

$$6934,9 \times 182 = 1262152^{\text{cal}}.$$

C'est ce nombre que je regarde comme définitif pour l'anhydride camphorique, car il correspond à une substance plus pure que celui de la première série.

J'ai donné plus haut pour la chaleur de combustion de 1 molécule en grammes de l'acide camphorique droit $1\,249\,720^{\text{cal}}$.

Il suit de là que la transformation de l'acide camphorique droit en son anhydride est accompagnée de l'absorption de 12432^{cal}, valeur ne dépassant pas 1 pour 100 de la quantité de chaleur dégagée dans la combustion de cet anhydride, mais néanmoins positive.

Lors de ma première série d'expériences, publiées dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVIII, cet effet thermique m'avait échappé, vu l'erreur commise alors dans la détermination des chaleurs de combustion, erreur portant surtout sur l'anhydride camphorique.

3. *Chaleur de combustion de l'acide isocamphorique* donné par M. Friedel et purifié par lui avec le plus grand soin.

Le point de fusion de cette substance était 172°.

Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

	cal		cal
1........	6281,9	5........	6235,7
2........	6252,4	6........	6230,5
3........	6232,3	7........	6280,5
4........	6225,0		

Moyenne : $6248^{\text{cal}},3$

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,54 pour 100.

Elle donne pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1 molécule en grammes de l'acide isocamphorique, suivant l'équation usuelle,

$$6248,3 \times 200 = 1249660^{\text{cal}}.$$

L'acide isocamphorique donne, en perdant les éléments de l'eau, le même anhydride que l'acide camphorique droit; cette transformation est également accompagnée de l'absorption de 12492^{cal}.

La chaleur de combustion de l'acide isocamphorique paraît être identique à celle de l'acide camphorique droit.

Je donne dans la Table suivante les chaleurs dégagées dans la combustion de 1^{gr} de substance des divers acides camphoriques que j'ai étudiés :

	cal
Acide droit	6248,6
» isocamphorique	6248,3
» gauche de la valériane (échantillon donné par M. Haller)	6211,3
» camphoracémique donné par M. Haller	6261,3
» camphorique provenant du camphre des matricaires donné par M. Jungfleisch et préparé par M. Chautard	6222,7

nombres très voisins l'un de l'autre et démontrant, une fois de plus, que les chaleurs de combustion des substances isomères de même structure et fonction chimique diffèrent très peu entre elles.

d. Chaleur de combustion de l'acide phtalique.

Cette substance a été étudiée sur deux échantillons.

N° 1, obtenu de chez Kahlbaum et purifié par trois cristallisations dans l'alcool.

L'analyse a donné

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C................	57,60	57,83
H................	3,80	3,61

Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

	cal		cal
1........	4675,5	5........	4713,0
2........	4683,5	6........	4717,9
3........	4673,4	7........	4695,3
4........	4673,0		

Moyenne : $4690^{cal},3$

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,59 pour 100.

Elle donne pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1 molécule en grammes de l'acide phtalique, suivant l'équation usuelle,

$$4690,3 \times 166 = 778489^{cal}.$$

Ce nombre diffère notablement de celui donné par M. Stohmann (771900^{cal}), ce qui m'a amené à répéter mes expériences sur un nouvel échantillon de cet acide.

J'ai pris comme point de départ pour la préparation de cette substance l'anhydride phtalique que Kahlbaum fournit à l'état de grande pureté en longues aiguilles très belles.

L'anhydride a été dissous dans une solution de potasse, et le sel ainsi formé décomposé par HCl.

L'acide phtalique a été soigneusement lavé et recristallisé dans l'alcool.

L'analyse a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C................	57,71	57,83
H................	3,75	3,61

Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

1........	$4698^{cal},9$	5........	$4706^{cal},1$
2........	4684,3	6........	4717,5
3........	4707,8	7........	4673,6
4........	4707,8	8........	4702,1

Moyenne : $4699^{cal},1$

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,55 pour 100.

Elle donne pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1 molécule en grammes de l'acide phtalique, suivant l'équation usuelle,

$$4699,1 \times 166 \doteq 780051^{cal},$$

nombre qui ne diffère de celui de la série précédente que de 0,19 pour 100, quantité insignifiante.

J'ai trouvé ainsi pour la chaleur de combustion de l'acide phtalique un nombre qui diffère de celui indiqué par M. Stohmann d'à peu près 1 pour 100.

Ayant répété mes expériences sur deux échantillons de substance très pure, je crois pouvoir maintenir mes nombres. Je donne la préférence à celui que m'a fourni la dernière série d'expériences comme représentant la chaleur de combustion de l'acide phtalique.

c. Chaleur de combustion de l'anhydride phtalique.

L'analyse de cette substance, qui se présentait sous forme de belles aiguilles, a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C................	64,70	64,86
H................	2,90	2,70

Point de fusion : 131°.

J'ai opéré sur cette substance à deux reprises différentes.

Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} d'anhydride phtalique :

Première série.

1........	$5306^{cal},9$	4........	$5287^{cal},3$
2........	5288,7	5........	5287,2
3........	5299,9		

Moyenne : 5294^{cal}.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,25 pour 100.

Deuxième série.

1........	$5311^{cal},8$	4........	$5279^{cal},4$
2........	5282,7	5........	5306,6
3........	5297,7		

Moyenne : $5295^{cal},6$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,30 pour 100.

Les deux séries sont à peu près identiques ; en prenant comme nombre définitif la moyenne des deux séries : $5294^{cal},8$, on trouve pour la chaleur dégagée dans la combustion de la molécule en grammes d'anhydride phtalique, suivant l'équation usuelle,

$$5294,8 \times 148 = 783630^{cal}.$$

Stohmann donne pour la chaleur de combustion de cet anhydride un nombre très rapproché du mien, 784300^{cal}.

La chaleur de combustion de l'acide phtalique ayant été trouvée 780051^{cal}, on voit qu'il y a une légère absorption de chaleur lors de la transformation de l'acide phtalique en anhydride.

La quantité de chaleur absorbée serait, d'après mes expériences, 3579^{cal}.

Stohmann, ayant trouvé pour la chaleur de combustion de l'acide phtalique un nombre différent du mien, donne, pour la quantité de chaleur absorbée dans la transformation de l'acide en anhydride, un nombre plus élevé, 12400^{cal}.

f. Étude des chaleurs de combustion de l'acide et de l'anhydride naphtaliques.

L'acide naphtalique qui a servi à ces recherches a été préparé par l'oxydation lente de l'acénaphtène à l'aide du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique dilué. Il n'a jamais été pris plus de 5^{gr} d'acénaphtène par opération.

Le produit brut a été purifié par sublimation d'abord. Il a été obtenu de cette manière de l'anhydride naphtalique brut en aiguilles légèrement colorées. L'anhydride a été dissous dans de la soude et transformé ainsi en sel de soude de l'acide naphtalique. L'acide naphtalique a été obtenu par précipitation fractionnée de ce sel à l'état de grande pureté; néanmoins, je l'ai dissous dans de l'alcool et retransformé par ébullition de la dissolution en anhydride qui a été précipité. L'anhydride naphtalique ainsi obtenu a été partagé en deux portions, dont l'une a servi à déterminer la chaleur de combustion de l'anhydride même et l'autre transformée en acide naphtalique en passant par le sel de soude. L'acide naphtalique a été desséché dans le vide sur de l'acide sulfurique.

L'analyse de l'acide naphtalique employé pour mes expériences a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C.................	66,56	66,67
H.................	3,78	3,70

Le point de fusion de l'acide ne peut être déterminé, vu qu'avant de fondre il se transforme en son anhydride.

La combustion de 1^{gr} de cette substance a donné :

	cal		cal
1........	5732,7	6........	5758,0
2........	5741,7	7........	5739,2
3........	5794,8	8........	5794,8
4........	5796,5	9........	5786,7
5........	5734,4		

Moyenne : $5764^{cal},7$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,55 pour 100.

Elle donne pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1 molécule en gramme d'acide naphtalique, suivant l'équation usuelle,

$$5764,7 \times 216 = 1245175^{cal}.$$

g. Chaleur de combustion de l'anhydride naphtalique.

L'analyse de cette substance a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
C................	72,72	72,73
H................	3,10	3,03

Le point de fusion a été trouvé égal à 266°.

Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

	cal		cal
1........	6326,9	4........	6389,7
2........	6325,0	5........	6385,1
3........	6304,3	6........	6377,6

Moyenne : $6351^{cal},4$.

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,67 pour 100. Le manque de substance ne m'a pas permis de répéter les expériences sur un nouvel échantillon, ce qui eût été fort utile, vu les divergences assez notables trouvées dans les expériences que j'ai exécutées. Je ne puis regarder le nombre trouvé pour l'anhydride naphtalique

comme présentant le degré de certitude que je crois pouvoir attribuer aux autres nombres que je donne dans le présent Mémoire.

En admettant cette moyenne, on trouve pour la chaleur dégagée dans la combustion de 1 molécule en grammes de l'anhydride naphtalique, suivant l'équation usuelle,

$$6351,4 \times 198 = 1257577^{cal}.$$

La chaleur de combustion de l'acide naphtalique ayant été trouvée égale à 1 245 175^{cal}, on voit que la transformation de cet acide en son anhydride est accompagnée de l'absorption de 12 402^{cal}, quantité ne dépassant pas 1 pour 100 de la quantité de chaleur dégagée dans la combustion de l'acide naphtalique, mais confirmant le fait général de l'absorption de chaleur lors de la transformation d'un acide en son anhydride, fait confirmé par toutes mes expériences exécutées sur des acides qui se transformaient en anhydride en perdant les éléments de H^2O pris dans 1 molécule d'acide.

J'ai trouvé ainsi que la transformation de

	cal
1° L'acide maléique en son anhydride était accompagnée d'une absorption de.......	+ 9000
2° Acide succinique........................	+18366
3° Acide camphorique droit...............	+12432
4° Acide phtalique........................	+ 3579
5° Acide naphtalique.....................	+12402

Ces quantités de chaleur ne sont pas considérables et semblent former une fraction moins grande de la chaleur dégagée dans la combustion de la molécule de l'acide pour les substances de la série aromatique que de la série grasse.

Ainsi il a été trouvé :

1° *Pour l'acide maléique* $C^4H^4O^4$:

Chaleur de combustion = 327 480^{cal};

Chaleur absorbée dans la transformation en anhy-

dride $= 9000^{cal}$, c'est-à-dire à peu près 2,8 pour 100 de la chaleur de combustion de l'acide.

2° *Pour l'acide succinique* $C^4H^6O^4$:

Chaleur de combustion $= 354\,732^{cal}$;

Chaleur absorbée dans la transformation en anhydride $= 18\,366^{cal}$, c'est-à-dire à peu près 5,2 pour 100 de la chaleur de combustion de l'acide.

3° *Pour l'acide camphorique droit* $C^{10}H^{16}O^4$:

Chaleur de combustion $= 1\,249\,720^{cal}$;

Chaleur absorbée dans la transformation en anhydride $= 12\,432^{cal}$, c'est-à-dire un peu moins de 1 pour 100.

4° *Pour l'acide phtalique* $C^8H^6O^4$:

Chaleur de combustion $= 780\,051^{cal}$;

Chaleur absorbée dans la transformation en anhydride $= 3579^{cal}$, c'est-à-dire à peu près 0,5 pour 100.

5° *Pour l'acide naphtalique* $C^{10}H^6(CO^2H)^2$:

Chaleur de combustion $= 1\,245\,175^{cal}$;

Chaleur absorbée dans la transformation en anhydride $= 12\,402^{cal}$, c'est-à-dire un peu moins de 1 pour 100.

Comme on le voit, la règle est approximativement juste. Dans tous les cas le phénomène thermique est à peu près du même ordre que celui qui se produit lors de la séparation de 1 molécule d'eau de cristallisation.

En effet, j'ai publié dans un Mémoire précédent (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVIII) la différence entre les chaleurs de combustion de la terpine anhydre $C^{10}H^{16}, 2HO$ et de la terpine hydratée

$$C^{10}H^{16}, 2HO + H^2O,$$

5252^{cal} qui sont absorbées lors de la transformation de la terpine hydratée en terpine anhydre.

De même, en comparant les chaleurs de combustion de l'acide citrique contenant une molécule d'eau de cristallisation et de l'acide anhydre, j'ai trouvé la dernière supérieure à la première de 3173^{cal}, ce qui fait à peu près 0,7

pour 100 de la chaleur de combustion de l'acide citrique anhydre.

L'acide citrique $C^6H^8O^7$ donne en perdant les éléments de H^2O l'acide aconitique $C^6H^6O^6$, et dans ce cas également cette transformation est accompagnée de l'absorption de 5562^{cal}.

Comme on le voit dans tous ces cas si différents, le phénomène thermique a toujours lieu dans le même sens, c'est-à-dire que, dans tous les cas que j'ai observés, la séparation d'une molécule d'eau de cristallisation, ou des éléments de H^2O dans la formation d'un anhydride, ou enfin dans la séparation des éléments de l'eau de l'acide citrique, et sa transformation en acide aconique, il y a toujours absorption d'une certaine quantité de chaleur.

En dehors de ces conclusions, les recherches actuelles ont confirmé ce que j'avais déjà publié dans un Mémoire précédent sur les chaleurs de combustion des acides fumarique et maléique. Ces chaleurs diffèrent entre elles d'une quantité considérable, néanmoins moindre que celles que m'avaient données mes expériences précédentes; cette différence est dans tous les cas assez grande pour faire admettre une différence dans la structure des molécules de ces deux acides. D'un autre côté, je dois reconnaître que, dans le groupe des acides isomères $C^5H^6O^4$, les chaleurs de combustion des acides mésaconique et itaconique sont très voisines entre elles, tandis que celle de l'acide citraconique diffère des deux précédentes.

Je dois observer encore une fois que les expériences actuelles indiquent d'une manière frappante l'influence extrême de la pureté de la substance étudiée sur la chaleur de combustion. Une différence de 0,3 pour 100 dans la quantité de C trouvé à l'analyse peut amener des différences très notables entre les chaleurs de combustion. Il est par conséquent indispensable de n'opérer que sur des substances d'une extrême pureté et de répéter les expériences

sur plusieurs échantillons de matière préparée ou du moins purifiée d'une manière différente. Il faut, dans ces cas, s'en tenir à la règle adoptée par le grand expérimentateur Regnault, qui généralement n'admettait un résultat comme définitif que quand il avait été confirmé par plusieurs séries d'expériences concordantes faites sur des échantillons de substances différentes; c'est pour n'avoir pas suivi cette règle fondamentale que j'ai dû rectifier dans le Mémoire actuel plusieurs nombres que j'avais cru pouvoir publier dans un travail précédent.

SUR LES CHLORURES ET BROMURES DOUBLES D'IRIDIUM ET DE PHOSPHORE;

Par M. G. GEISENHEIMER.

INTRODUCTION.

On sait que l'or et le platine forment avec les métaux alcalins des chlorures doubles dans lesquels les chlorures des métaux précieux jouent le rôle de chlorure acide. On connaît également des combinaisons des chlorures d'or et de platine avec les chlorures de phosphore, dans lesquelles ces mêmes chlorures jouent au contraire le rôle de base.

Pour l'iridium, les composés de la première espèce sont nombreux et bien définis; mais ceux de la seconde n'ont pas encore été étudiés. C'est cette lacune que je me propose de combler, en décrivant les chlorures doubles d'iridium et de phosphore.

Ce travail a été fait au laboratoire d'enseignement et de recherches de la Faculté des Sciences de Paris. Je suis heureux de remercier ici M. Troost, directeur du laboratoire, de ses bienveillants encouragements et de l'intérêt qu'il m'a témoigné pendant le cours de mes études.

J'adresse aussi mes plus vifs remerciements à M. Rousseau, sous-directeur du laboratoire, pour les savants conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

HISTORIQUE.

En 1860, Baudrimont (¹) a étudié l'action du perchlorure de phosphore sur vingt-cinq corps simples et a préparé ainsi une série de chlorures doubles, dans lesquels les chlorures de phosphore jouaient le rôle de chlorure acide. Il a signalé, entre autres, l'attaque de l'or et du platine par le perchlorure de phosphore, mais il n'a pu donner la formule exacte des composés obtenus.

MM. Schützenberger et Fontaine (²) ont repris depuis cette étude. En chauffant dans un ballon à long col, à 250°, un mélange de platine et de perchlorure de phosphore, ils ont obtenu un premier composé dont la formule est $PCl^3.2PtCl$; celui-ci se combine directement avec le trichlorure de phosphore pour donner $PCl^3, PtCl$, et avec le chlore pour former $PCl^3, PtCl^2$. Traités par l'eau, ces chlorures doubles perdent de l'acide chlorhydrique et se transforment en des acides tels que $2PtCl, PO^3, 3HO$, capables de fournir des sels; traités par les alcools, ils donnent les éthers correspondants $2PtCl, PO^3(RO)^3$.

Tandis que les chlorures doubles et les acides cristallisent facilement, les sels qui en dérivent sont tous amorphes.

Plus récemment, M. Lindet (³), en faisant réagir en tubes scellés différents chlorures de métalloïdes sur les chlorures d'or, a obtenu une série de combinaisons, les unes contenant l'or au minimum, Au^2Cl, PCl^3 ou Au^2Br, PBr^3, les autres contenant l'or au maximum,

(¹) *Ann. de Chim. et Phys.*, 1864; 4ᵉ série, t. II, p. 1, et *Comptes rendus*, 1860, t. LI, p. 823; et 1861, t. LIII, p. 637.

(²) *Bull. Soc. chim.*, t. XVII, p. 482; 1872.

(³) *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 1382; t. CI, p. 1492; t. CI, p. 164; t. CIII, p. 1014.

Au^2Cl^3, PCl^5 et Au^2Cl^3, S^2Cl^4. Il n'a pu obtenir les acides correspondant aux chlorures doubles; l'or est si facilement réductible par l'acide phosphoreux qu'il se précipite à l'état métallique dès qu'on traite ces chlorures par l'eau. Néanmoins les éthers d'un de ces acides inconnus ont pu être obtenus par l'action des alcools gras sur Au^2Cl, PCl^3. Ils rentrent dans la formule générale $Au^2Cl, PO^3, 3(RO)$.

Les tentatives de M. Lindet pour obtenir des combinaisons des chlorures d'or ou des bromures d'or avec les chlorures ou bromures d'arsenic, d'antimoine, d'étain. de titane et de silicium n'ont pas abouti. Dans ces circonstances, il n'a obtenu que du sesquichlorure ou sesquibromure d'or cristallisé.

Les chlorures doubles d'iridium et de phosphore que j'ai obtenus ont des formules beaucoup plus compliquées que les précédentes. C'est du reste là une particularité connue des composés de l'iridium. L'eau les transforme en acides, quelquefois avec difficulté, tant quelques-uns d'entre eux sont stables; les alcools donnent des éthers.

Enfin j'ai obtenu des combinaisons entre un chlorure double d'iridium et de phosphore et les chlorures d'arsenic et de soufre, c'est-à-dire des chlorures triples, corps qu'on n'a préparés jusqu'à présent ni avec l'or ni avec le platine.

Les chlorures doubles d'iridium et de phosphore étant formés, je n'ai pu, ni au moyen des dissolvants, ni par l'action de la chaleur, remonter au chlorure simple d'iridium, ainsi que cela a été fait pour l'or.

ANALYSE.

Afin de ne pas interrompre l'histoire des chlorures doubles d'iridium et de phosphore, je crois préférable d'exposer dès maintenant la méthode d'analyse que j'ai suivie.

La difficulté consiste surtout dans la séparation de l'iri-

dium des corps avec lesquels il est combiné. Il donne si facilement des sels doubles qu'il entraîne presque toujours des éléments étrangers, ou qu'il est partiellement dissous par ceux-ci ; de plus, ses précipités sont d'ordinaire gélatineux, se lavent difficilement et passent à travers les filtres.

Dans le cas présent, j'avais espéré échapper à ces difficultés en opérant par voie sèche. L'iridium n'est combiné qu'à du chlore et du chlorure de phosphore, corps volatils que j'ai essayé d'entraîner dans un courant d'hydrogène, en élevant la température; mais le métal, résidu de cette opération, est toujours resté souillé de phosphore [1]. Cette impureté, dont il est difficile de le débarrasser, le rend partiellement soluble dans l'acide azotique. Un autre inconvénient de cette méthode est la difficulté qu'on éprouve à recueillir intégralement l'acide chlorhydrique et le trichlorure de phosphore qui se dégagent. J'ai donc dû recourir à la voie humide.

J'ai dissous les chlorures doubles soit dans l'eau, soit dans une solution alcaline, et j'ai essayé les réactifs suivants :

L'hydrogène sulfuré a donné un mélange de produits de réduction et de sulfuration, d'autant plus impropre à l'analyse que la précipitation du métal était incomplète.

Le nitrate d'argent qui précipite à la fois tout le chlore et tout l'iridium à l'état de chlorure double d'iridium et d'argent, dans les solutions de chlorures doubles d'iridium et des métaux alcalins, n'a précipité qu'une partie du métal, quel que soit l'excès de nitrate d'argent ajouté.

La potasse produit un précipité d'oxyde hydraté soluble dans ce réactif. Si elle est en excès, le précipité n'apparaît pas ; il ne se produit alors que lorsqu'on neutralise la li-

---

[1] La présence du phosphore est due à la réduction du chlorure de phosphore libre par l'hydrogène, réaction signalée par Baudrimont.

queur par l'acide azotique. Un excès de cet acide redissout le précipité ; enfin, même en liqueur neutre, la précipitation n'est pas complète, car l'azotate de potassium dissout un peu d'oxyde d'iridium. Il est vrai que ce sel perd cette propriété si on évapore la solution à sec et si on maintient le résidu plusieurs heures à 200°. Cette métode est néanmoins peu pratique, parce que la potasse met très longtemps à décomposer complètement ces corps, même à l'ébullition. Dans ces conditions, l'oxyde précipité contient toujours de la silice provenant de l'attaque des verres ; on ne peut employer des vases de platine ou d'argent, car l'oxyde y adhère si fortement qu'on ne peut l'en détacher.

L'emploi des carbonates alcalins est plus commode et donne de bons résultats. Voici la méthode que j'ai suivie, avec tous les détails nécessaires à sa réussite.

Méthode d'analyse. — On attaque le chlorure double ou l'acide provenant de sa décomposition par une solution contenant de six à dix fois autant de carbonate double de sodium et de potassium. Si l'attaque a lieu avec effervescence, on emploie le procédé suivant, usité en pareil cas, afin d'éviter les pertes par projections. Le corps est pesé dans une ampoule de verre à parois minces, préalablement tarée. Celle-ci est scellée à la lampe, puis placée dans un tube de verre à parois épaisses, qui contient la solution alcaline. On scelle le tube, puis on brise l'ampoule par un choc brusque. Il se fait une vive réaction ; lorsqu'elle est calmée, on porte le tube à l'étuve à 100° pour hâter la solution complète. Dès qu'elle s'est opérée, on le retire et on le laisse refroidir. Le précipité n'apparaît que lentement. Si on le laissait se former ainsi, il adhérerait avec tant de force aux parois qu'on ne pourrait l'enlever complètement. Pour éviter cet inconvénient, aussitôt après le refroidissement on verse la liqueur alcaline dans un creuset de platine taré.

Si l'attaque du composé se fait sans effervescence, toutes les manipulations précédentes sont inutiles. Le corps à analyser est placé dans un creuset de platine et recouvert par la solution alcaline. La façon d'opérer est maintenant la même dans les deux cas. On évapore la solution à sec au bain-marie, et on porte rapidement le résidu au point de fusion du carbonate double. Dès que la fusion est complète et qu'il n'y a plus de bouillonnement, c'est-à-dire au bout de trente secondes ou une minute, on laisse refroidir, puis on reprend par l'eau bouillante. Le creuset reste enduit d'une mince couche d'iridium qu'il faut renoncer à enlever par des lavages; le poids en est, du reste, insignifiant. On laisse reposer la solution pendant douze heures à l'étuve à 60°; au bout de ce temps, on a une liqueur limpide et incolore et un précipité noir, bien rassemblé, qu'on lave à l'eau bouillante trois ou quatre fois par décantation et qu'on recueille enfin sur un filtre. Il faut avoir soin, à chaque lavage, de laisser le dépôt se reformer pendant quelques minutes, sans quoi la liqueur filtrée serait laiteuse. On continue les lavages sur le filtre jusqu'à ce que l'eau passe neutre au papier de tournesol. On sèche le précipité à 100°; on le détache ensuite du filtre qu'on incinère dans le creuset, puis on ajoute le précipité et on porte le tout quelques minutes au rouge vif pour dessécher complètement l'oxyde. Comme celui-ci présente vers le rouge sombre un phénomène subit d'incandescence qui peut occasionner des projections, il faut couvrir le creuset. Enfin, il n'y a plus qu'à réduire l'oxyde dans un courant d'hydrogène. Quelque soin qu'on ait apporté dans les lavages, l'oxyde retient toujours de l'alcali; aussi est-il nécessaire de laver le métal réduit à l'eau bouillante. Ces eaux de lavage bleuissent le papier de tournesol; elles contiennent du carbonate et un peu de phosphate alcalins, mais pas trace de chlorure. On les ajoute aux eaux de lavage de l'oxyde.

Lorsqu'on se sert d'une petite ampoule de verre pour enfermer le corps à analyser, on est obligé de traiter aussi le métal réduit soit par l'acide fluorhydrique, soit par le fluorure d'ammonium, afin de lui enlever les traces de silice qu'il peut retenir. Après toutes ces purifications, le métal doit être réduit de nouveau.

Dans les eaux de lavage réunies, on dose le chlore par le nitrate d'argent. On filtre, on précipite l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique, on filtre de nouveau et dans la liqueur on dose le phosphore à l'état de pyrophosphate, après l'avoir peroxydé par l'acide nitrique et le chlorate de potasse. Il est bon d'évaporer la liqueur à sec et de maintenir le résidu quelques heures entre 100° et 110°, car ces composés contiennent toujours un peu de silice due à l'attaque, par le chlorure de phosphore, des tubes scellés employés à leur préparation. Quelquefois j'ai divisé les eaux de lavage en deux parties : dans l'une j'ai dosé le chlore et dans l'autre le phosphore; ce procédé évite une précipitation et une filtration, il est plus expéditif, tout en étant aussi exact.

La méthode précédente est générale et donne de bons résultats dans des cas bien différents. Si le composé est insoluble et inattaquable par une solution de carbonate double de potassium et de sodium, on le broie avec ce carbonate, on le mélange dans un creuset, on l'humecte d'un peu d'eau, on couvre le creuset et on le porte graduellement au point de fusion du carbonate en le chauffant par en haut jusqu'à ce que le crépitement ait cessé. L'action par le carbonate étant toujours très prompte, il est inutile de prolonger l'action du feu.

J'ai analysé ainsi des composés iridiés contenant soit seulement un métalloïde, soit deux métalloïdes, et même deux métalloïdes et un métal, par exemple chlore, phosphore et plomb. Dans ce cas, les deux oxydes métalliques restent ensemble sur le filtre ; il suffit ensuite de laver le mélange à l'acide nitrique étendu, qui dissout l'oxyde de

plomb et laisse celui d'iridium. Cette analyse est très délicate, mais, bien menée, elle donne de bons résultats.

Il est bien évident que tous les composés binaires, tels que chlorures, bromures et oxydes peuvent être analysés beaucoup plus rapidement dans un courant d'hydrogène. C'est cette méthode, naturellement très rigoureuse, qui m'a servi à contrôler la précédente.

J'ai fait une solution contenant de l'iridium, du chlore, de l'ammoniaque et de la potasse. Je l'ai divisée en deux portions que j'ai évaporées à sec dans le vide, en même temps. Pour doser l'iridium, j'ai chauffé le premier échantillon dans un courant d'hydrogène; j'ai trouvé

$$Ir = 42,86 \text{ pour } 100.$$

J'ai appliqué au deuxième la méthode décrite plus haut et j'ai trouvé

$$Ir = 42,85 \text{ pour } 100.$$

Une seconde série d'expériences faites sur un composé iridié solide réduit en poussière m'a conduit aux deux résultats suivants :

$$Ir = 46,47 \text{ pour } 100 \quad \text{et} \quad 46,50 \text{ pour } 100.$$

Il était important de se rendre compte si l'on trouvait par cette méthode d'analyse des nombres exacts non seulement pour l'iridium, mais encore pour les autres éléments entrant dans la composition des corps.

Il fallait donc faire l'analyse élémentaire complète de composés connus bien définis; j'ai choisi pour cette vérification le chlorure double d'iridium et d'ammonium et celui d'iridium et de potassium, sels qui ont servi à M. Seubert à calculer l'équivalent de l'iridium [1]. Ils ont de plus l'avantage d'être facilement préparés et de

---

[1] *J. B.*, 1878, t. III, p. 1767 et suiv.

contenir deux des éléments, l'iridium et le chlore, qui entrent dans la composition des corps étudiés dans le présent travail.

Ainsi qu'il était facile de le prévoir, l'analyse du chlorure double d'iridium et d'ammonium n'a pas donné des résultats très exacts : le carbonate d'ammonium est si volatil qu'il entraîne un peu de chlorure. Néanmoins la perte en chlore n'est pas assez forte pour qu'on ne puisse calculer la formule du sel, d'après les nombres obtenus.

Voici du reste les résultats :

$1^{gr},900$ de chlorure double d'iridium et d'ammonium donne 0,8325 d'iridium métallique et 3,660 de chlorure d'argent.

D'où l'on déduit :

Iridium	43,71
Chlore	47,63

tandis que M. Seubert a obtenu :

Iridium	43,731
Chlore	48,168

La perte est de 0,5 pour 100.

Pour le sel de potassium, où l'on n'a pas la même cause d'erreur, on arrive presque aux nombres théoriques, c'est-à-dire à ceux trouvés par M. Seubert en calcinant ce sel dans un courant d'hydrogène.

$1^{gr},6445$ de chlorure double d'iridium et de potassium donne 0,6525 d'iridium métallique et 2,924 de chlorure d'argent.

Le Tableau suivant contient dans la première colonne les nombres calculés d'après l'analyse précédente; dans la seconde figurent les résultats fournis par l'analyse d'un échantillon du même sel, réduit dans un courant d'hydrogène; enfin dans la troisième on trouve les nombres

donnés par M. Seubert, comme moyennes de ces expériences :

	I.	II.	III.
Iridium...........	39,67	39,60	39,880
Chlore......... ..	43,96	43,96	43,936

Donc les erreurs sont pour l'iridium de 0,07 pour 100 par rapport à la méthode ordinaire et de 0,21 pour 100 par rapport au nombre théorique.

Pour le chlore, elles sont encore moindres et absolument négligeables.

On remarque que pour l'iridium le nombre obtenu est légèrement plus fort que par la méthode ordinaire. Cela tient à l'état du métal, qui passe moins facilement dans ce cas à travers les filtres que lorsqu'il est immédiatement réduit dans l'hydrogène.

Dans le cours du présent travail, on a adopté comme équivalent de l'iridium le nombre donné par M. Seubert :

$$Ir = 96,6 \quad \text{pour} \quad O = 8.$$

MATIÈRE PREMIÈRE.

J'ai préparé moi-même l'iridium par la méthode de MM. H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, en observant les recommandations faites par M. Stas dans son Rapport à la Commission internationale du Mètre.

La mine de platine est attaquée par du bioxyde de baryum et de l'azotate de baryte au rouge vif. Les oxydes ainsi obtenus sont transformés en chlorures par l'eau régale; l'acide osmique se volatilise. Les chlorures débarrassés de la baryte par l'acide sulfurique, et de l'acide azotique par plusieurs évaporations en présence d'acide chlorhydrique, sont précipités par une solution concentrée de chlorure d'ammonium. On lave ces chlorures doubles avec une solution de chlorure d'ammonium saturée à la

température ordinaire : les chlorures des métaux communs, le rhodium en majeure partie, et un peu de ruthénium et d'iridium passent dans les eaux de lavage. Lorsque celles-ci sont à peine colorées, on réduit les chlorures doubles dans un courant d'hydrogène. La mousse qui reste est chauffée avec dix fois son poids de plomb au rouge dans un creuset de charbon. Le culot est repris d'abord par l'acide azotique étendu, puis par l'eau régale étendue. On se débarrasse ainsi du reste du rhodium, du palladium et du platine dont les alliages avec le plomb sont solubles dans l'un ou dans l'autre de ces acides; on n'a plus que de l'iridium, souillé d'un peu de ruthénium, quelquefois de fer et de plomb; on l'attaque par six fois son poids de potasse pure et trois fois de salpêtre, et l'on a soin de ne prendre que les cristaux noirs d'iridate de potassium, de bien les laver, et de laisser de côté pour un traitement spécial la solution bleue d'iridate basique qui contient toutes les impuretés précitées.

J'ai opéré sur un échantillon de mine de platine dû à l'obligeance de M. Troost. J'ai surtout épuisé l'action des lavages avec des solutions saturées de chlorure d'ammonium, au risque de perdre de l'iridium; j'ai répété plusieurs fois la fusion avec le plomb et l'attaque par la potasse et le salpêtre. Comme je ne disposais que de peu de métal, j'étais obligé de régénérer mes résidus. Ceux-ci ne contenaient, comme métal précieux, que de l'iridium souillé par des acides et des métaux communs. A chaque opération le traitement complet a été repris et j'ai eu soin de contrôler la pureté du métal par les divers réactifs.

L'iridium métallique est insoluble dans les acides. En chauffant la mousse d'iridium en tubes scellés avec les chlorures de phosphore, je n'ai eu qu'une attaque insignifiante, comparable à celle des acides; on sait en effet que ceux-ci dissolvent au premier moment des traces de métal,

mais qu'ensuite on peut prolonger indéfiniment l'action sans obtenir une dissolution plus complète.

Le sesquichlorure d'iridium et les chlorures doubles d'iridium et des métaux alcalins restent aussi absolument inattaqués; le trichlorure de phosphore ne prend pas la plus légère coloration.

J'ai préparé du bichlorure d'iridium en dissolvant dans l'eau régale de l'hydrate de bioxyde d'iridium, évaporant d'abord au bain-marie jusqu'à commencement de décomposition, puis dans le vide en présence de chaux vive et d'acide sulfurique. Chauffé en tube scellé avec du trichlorure de phosphore, ce bichlorure se transforme en flocons violacés ou rougeâtres ne constituant pas un composé défini. Le liquide reste absolument limpide et incolore et ne dissout pas de bichlorure.

J'ai donc été amené à essayer un oxyde. Comme ce procédé m'a donné de bons résultats, j'ai été entraîné à étudier la préparation et les propriétés de ce composé.

BIOXYDE D'IRIDIUM.

1° *Bioxyde d'iridium anhydre.* — Lorsqu'on chauffe pendant deux heures de l'iridium avec de la potasse et du salpêtre, on obtient une masse cristalline dont une partie est soluble en bleu dans l'eau : c'est l'iridate basique de potassium, dont la formule n'a pu être établie ; une autre partie est insoluble et se compose de prismes enchevêtrés qui constituent l'iridate de potassium $IrO^3, 4KO, 2HO$, soluble dans les acides étendus (Vauquelin, Debray).

Ce dernier sel, chauffé pendant deux heures au rouge vif, dans un mélange à équivalents égaux de chlorure et de bromure de potassium, se transforme en petites aiguilles microscopiques, insolubles dans l'eau régale, douées d'un reflet mordoré chatoyant lorsqu'elles sont en suspension dans un liquide.

Ces cristaux présentent la composition du bioxyde d'iridium anhydre IrO^2, comme le montrent les analyses suivantes :

	Trouvé.		Calculé pour IrO^2.
Iridium........	86,18	85,68	85,791
Oxygène.......	13,79	14,31	14,209
	99,97	99,99	100,000

L'iridate de potassium, chauffé en présence d'un sel neutre, s'est dissocié en alcali libre et en acide iridique. Celui-ci, instable à l'état libre, se détruit aussitôt en perdant un tiers de son oxygène et se transforme en bioxyde qui cristallise au sein du fondant.

On réalise aisément la formation du bioxyde amorphe en chauffant au rouge vif de l'iridium métallique au contact de l'air. Le métal noircit rapidement et se transforme intégralement en bioxyde :

1gr, 344 d'iridium réduit dans un courant d'hydrogène, lavé, puis séché à 125°, chauffé au rouge vif, dans un creuset de platine ouvert et incliné, afin de faciliter l'oxydation, augmente progressivement de poids ; après dix-huit heures, le poids ne varie plus et le métal a absorbé 14,43 pour 100 d'oxygène.

Ce résultat est intéressant au point de vue de l'analyse, car, chaque fois qu'on aura un composé d'où l'iridium sera précipité à l'état de bioxyde, il sera inutile de réduire cet oxyde à l'état métallique pour le peser. Si l'on a affaire à un oxyde d'un degré inférieur, on pourra le peroxyder, soit à l'air, soit dans un courant d'oxygène, au lieu de le réduire à l'état métallique.

Amorphe ou cristallisé, le bioxyde IrO^2 anhydre, obtenu à haute température, est inattaquable par les chlorures de phosphore ; il faut donc recourir à l'oxyde hydraté.

2° *Bioxyde d'iridium hydraté.* — On obtient un mé-

lange de tous les oxydes, en chauffant une solution de perchlorure double d'iridium et de potassium avec du carbonate de potassium. Ce procédé ne donne qu'un produit mal défini et souillé d'alcali.

J'ai réussi à préparer le bioxyde hydraté par l'une des méthodes suivantes :

1° On fait bouillir plusieurs heures l'iridate de potassium cristallisé, $IrO^3, 4KO, 2HO$, dans une solution de chlorure d'ammonium à 30 pour 100 environ. Les cristaux se détruisent peu à peu, de l'ammoniaque se dégage et la liqueur contient du chlorure de potassium. On est obligé de prolonger et de répéter plusieurs fois l'action du chlorure d'ammonium, car l'attaque est lente. L'iridate contient quelquefois des traces de plomb, qui sont dues à l'attaque du minerai par ce métal et que les lavages à l'acide nitrique et à l'eau régale ont été insuffisants à enlever complètement. Dans ce cas le plomb est éliminé à l'état de chlorure et reste dans la liqueur. S'il restait aussi du rhodium, il passerait dans la solution qu'il colorerait en rouge.

2° Une méthode plus rapide consiste à faire bouillir la solution bleue d'iridate basique de potassium avec suffisamment de chlorure d'ammonium pour que la précipitation soit complète. Celle-ci s'effectue même à froid; à l'ébullition elle est immédiate. Si la solution contient de la silice, elle est précipitée également. Le procédé suivant a l'avantage d'être plus rapide et d'éliminer la silice et le ruthénium.

3° Trois grammes d'iridium sont chauffés pendant deux ou trois heures dans un creuset d'or [1] avec dix grammes de soude caustique préalablement desséchée et trois

(1) Les premiers essais ont été faits dans un creuset d'or, mais dans les préparations ultérieures, effectuées sur une plus grande quantité d'iridium, on a opéré dans un creuset d'argent : la température à laquelle on peut le maintenir est suffisamment élevée pour que l'attaque soit complète.

grammes d'azotate de sodium. Il s'est très probablement formé un iridate de sodium analogue à celui de potassium : on en distingue du reste les cristaux ; mais il est très instable, l'eau le décompose immédiatement avec dégagement d'oxygène et donne du bioxyde hydraté. J'ai cherché à isoler cet iridate de sodium en le lavant avec de la glycérine, mais la décomposition a lieu même au sein de ce liquide. La silice et le ruthénium restent en solution, ainsi qu'un peu d'iridium. Il faut opérer les lavages, surtout les premiers, assez rapidement pour que les métaux étrangers ne se précipitent pas de nouveau. On achève les lavages avec une solution étendue de chlorure d'ammonium, pour enlever l'alcali que le précipité floconneux retient énergiquement. L'hydrate ainsi obtenu peut être séché à 100° et reste attaquable par les acides minéraux étendus, et même par l'acide acétique.

On obtient un résultat analogue en se servant de baryte et d'azotate de baryum, mais la formation inévitable de carbonate de baryum dans le cours de l'opération est un grand inconvénient.

C'est l'oxyde hydraté, obtenu par l'une de ces méthodes, que j'ai employé dans la préparation des chlorures doubles d'iridium et de phosphore. Il avait été préalablement desséché à 100° ; à une température plus élevée, vers le rouge sombre, il devient incandescent, perd son eau et l'on retombe sur l'oxyde anhydre inattaquable.

La présence des produits de décomposition des chlorures de phosphore par l'eau de l'hydrate n'entrave pas la formation des chlorures doubles d'iridium et de phosphore. C'est du reste ce que nous allons voir dans l'étude de leur préparation.

I. — Chlorures doubles d'iridium et de phosphore.

Premier chlorure double d'iridium et de phosphore $Ir^2P^3Cl^{15}$.

Dans un tube de verre à parois épaisses, fermé à une extrémité, on introduit du bioxyde d'iridium hydraté avec cinq à six fois son poids de pentachlorure de phosphore et suffisamment de trichlorure de phosphore pour baigner le mélange. Il se produit un violent dégagement d'acide chlorhydrique qui se calme bientôt. Quand il a cessé, on scelle le tube en ayant soin de lui faire une longue pointe; on l'agite vigoureusement afin de rendre le mélange très intime; puis on le chauffe pendant trois heures environ, entre 150° et 175°, dans un bain d'air horizontal. On laisse refroidir.

L'oxyde d'iridium semble inattaqué et c'est à peine si la liqueur est teintée de jaune. On ouvre la pointe afin de laisser se dégager l'acide chlorhydrique provenant de l'attaque du pentachlorure de phosphore par l'eau de l'hydrate de bioxyde. La première réaction est donc une déshydratation, qui a pour conséquence la transformation du pentachlorure de phosphore en oxychlorure; mais, vu la basse température à laquelle on opère, l'oxyde reste attaquable. Lorsqu'on scelle de nouveau le tube, il contient donc du bioxyde d'iridium déshydraté et du pentachlorure, de l'oxychlorure et du trichlorure de phosphore.

Il était utile d'ouvrir le tube, car sans cette précaution il pourrait ne pas résister à 275° et 300°, température à laquelle on le maintient pendant vingt-quatre à trente-six heures. Les chlorures de phosphore attaquent alors plus profondément le bioxyde, si bien qu'il a totalement disparu lorqu'on retire le tube.

Celui-ci contient deux couches liquides : l'une, la plus légère, jaune clair; l'autre, rouge grenat foncé. La première

est formée par les chlorures de phosphore et un chlorure double d'iridium et de phosphore, $Ir^2P^3Cl^{12}$, dont nous nous occuperons plus tard; c'est à lui qu'elle doit sa coloration. La seconde est un autre chlorure double d'iridium et de phosphore $Ir^2P^3Cl^{15}$; comme c'est le plus riche en chlore et celui dont dérivent tous les autres, l'ordre logique exige que nous l'étudiions en premier.

Pour le séparer des impuretés coexistantes, on emploie l'artifice suivant. Au moment où l'on retire le tube du bain d'air, on le relève verticalement, la pointe en haut, et l'on frappe avec le fond de petits coups sur une table en bois, afin de séparer nettement les deux couches liquides et de rassembler dans le bas les quelques grains d'iridium qui restent quelquefois inattaqués. On laisse refroidir le tube debout.

Peu à peu le liquide rouge cristallise en petites houppes et finalement se prend en une masse jaune clair cristalline. En même temps, au sein de la couche liquide surnageante, a cristallisé d'abord le chlorure double d'iridium et de phosphore, recouvert bientôt par le pentachlorure en excès.

Lorsque le tube est froid, on en ouvre la pointe, qu'on referme aussitôt que le dégagement gazeux a cessé; celui-ci est très faible. On place le tube verticalement dans l'étuve à 100°. Au bout d'une heure ou deux, le pentachlorure de phosphore, ainsi que le chlorure double d'iridium et de phosphore $Ir^2P^3Cl^{12}$ qui a cristallisé avec lui, se sont dissous, au moins en partie, dans le trichlorure de phosphore. On retire le tube de l'étuve et on le renverse la pointe en bas; le trichlorure de phosphore entraîne le pentachlorure et le chlorure double d'iridium et de phosphore qui formaient la couche supérieure et les sépare de l'autre chlorure double $Ir^2P^3Cl^{15}$, qu'on réussit ainsi à obtenir seul à une des extrémités du tube. Il est quelquefois nécessaire de recommencer deux ou trois fois cette

opération. Lorsque le tube est refroidi, on le coupe avec une pointe de feu, en ayant soin que le chlorure double ne soit jamais en contact avec le trichlorure de phosphore.

Le corps ainsi obtenu doit être débarrassé du trichlorure de phosphore dont il est imprégné. Pour cela on se sert d'un petit entonnoir en verre de la forme de ceux à brome, mais sans robinet; la partie inférieure est garnie d'un tampon de coton de verre et communique avec une trompe; le goulot est fermé par un bouchon que traverse un tube, relié à une série d'appareils desséchants; de la sorte, il n'y a que de l'air sec qui passe dans l'entonnoir; cette précaution est indispensable, car l'humidité attaque le composé. On concasse et on introduit rapidement le chlorure double d'iridium et de phosphore dans l'entonnoir. On fait fonctionner la trompe. Au bout de quelques minutes le chlorure double est sec. On le reconnaît à ce qu'il n'adhère plus aux parois de l'entonnoir. On l'introduit alors dans une ampoule de verre tarée qu'on scelle aussitôt à la lampe.

Ce chlorure double ayant une très grande tension de dissociation, déjà à la température ordinaire, il importe que la dessiccation en soit rapidement conduite. Il faut renoncer à toute purification soit dans le vide, soit par la chaleur; dans l'un ou l'autre cas, il se décompose. Même dans un courant de chlore, il perd de ce gaz, ainsi que nous le verrons plus loin.

Cependant on peut craindre que le chlorure ainsi obtenu ne soit pas d'une pureté absolue; et, en effet, il contient généralement du chlorure de silicium, dû à l'attaque du tube scellé, et du phosphore rouge provenant de cette réaction [1]. Aussi ai-je cherché à le purifier par des dis-

---

[1] Je me suis assuré de l'importance de cette attaque du verre des tubes scellés par le trichlorure de phosphore. J'ai chauffé du trichlorure seul en tube scellé à 300° pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, il s'était fait un dépôt très visible de phosphore rouge. Le trichlorure est détruit par l'eau; la solution est évaporée à sec et le

solvants. Tous ceux que j'ai essayés l'ont décomposé ; seul l'oxychlorure de phosphore donne d'assez bons résultats ; il dissout le composé, surtout à chaud, et l'abandonne cristallisé par refroidissement ; malheureusement, il est difficile de sécher complètement les cristaux, vu la viscosité du dissolvant et son point d'ébullition élevé. J'ai essayé de les laver avec du chlorure de carbone, mais je n'ai pu enlever tout à fait l'oxychlorure. De plus, tant de manipulations altèrent le composé, qui est peu stable, et l'on perd d'un côté des avantages péniblement gagnés d'un autre.

Dans les analyses suivantes, il a été tenu compte très exactement des impuretés reconnues : les deux premiers échantillons ont été séchés à la trompe ; les deux suivants ont été purifiés par cristallisation dans l'oxychlorure de phosphore.

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour $Ir^2P^3Cl^{15}$
Iridium......	23,50	23,59	23,19	23,24	23,59
Chlore......	65,00	65,00	64,41	64,23	65,04
Phosphore...	11,70	11,29	12,04	»	11,37
	100,20	99,88	99,64	»	100,00

Ce chlorure double d'iridium et de phosphore $Ir^2P^3Cl^{15}$, repris par l'oxychlorure de phosphore, se présente sous la forme de petites aiguilles réunies en houppes, qui forment une série de mamelons juxtaposés. Il est jaune ; la moindre trace d'humidité le fait rougir, puis brunir de

---

résidu maintenu à 100°. Lorsqu'on le reprend ensuite par l'eau, on a un résidu de silice. J'ai trouvé exactement un équivalent de phosphore rouge pour un équivalent de silice. Dans quelques analyses, j'ai tenu compte de cette double impureté dont le poids est, du reste, généralement insignifiant, 0,25 pour 100 au maximum, lorsque l'attaque en tube scellé a été prolongée et s'est effectuée à haute température.

plus en plus. Il fume à l'air comme le pentachlorure de phosphore, dont il possède l'odeur. Nous avons vu, en étudiant sa préparation, qu'il fond vers 150°, sous pression, en un liquide rouge grenat, lourd, huileux, ne mouillant pas le verre. Il cristallise par refroidissement. On voit se former au sein du liquide de petits groupes identiques aux précédents; il présente dans ces conditions un phénomène très persistant de surfusion, mais finalement tout se prend en masse. Sous la pression normale, il fond aussi vers 150°, si on le porte rapidement à cette température; mais il se décompose et perd du trichlorure et du pentachlorure de phosphore (¹).

Les divers dissolvants ont des effets bien différents sur lui : tous l'attaquent plus ou moins.

L'oxychlorure de phosphore seul, comme nous l'avons vu plus haut, le dissout sans l'altérer. La solubilité est faible à la température ordinaire, mais elle augmente considérablement si l'on opère en tube scellé au-dessus de 150°. Aussi, dans la préparation du chlorure double, n'est-il pas avantageux de remplacer le trichlorure de phosphore par l'oxychlorure; il est vrai que, dans ce cas, il ne se forme pas du second chlorure double $Ir^2P^3Cl^{12}$, mais il se dissout une grande quantité du premier $Ir^2P^3Cl^{15}$, qui cristallise par refroidissement avec l'excès de pentachlorure. La séparation est très pénible et le rendement en souffre.

Le trichlorure de phosphore le dissout très aisément, mais le décompose. Chauffé en tube scellé avec ce liquide, il se transforme en un chlorure double d'iridium et de

---

(¹) L'aspect de ce chlorure double dans le tube où on l'a préparé est un indice de la pureté de l'iridium employé. Si le métal contient du plomb, le chlorure de plomb se rassemble au fond du tube et donne au chlorure double un aspect laiteux; il en est de même pour le baryum. Si l'impureté est du rhodium ou du palladium, le chlorure est rouge ou couleur chair, et n'a plus du tout le même aspect. L'élimination d'impuretés de ce genre est impossible; il est absolument nécessaire de partir d'un hydrate de bioxyde pur.

phosphore, moins chloré, $Ir^2P^3Cl^{12}$, selon l'équation

$$2(Ir^2P^3Cl^{15}) + 3PCl^3 = 2(Ir^2P^3Cl^{12}) + 3PCl^5.$$

On retrouve le pentachlorure de phosphore dissous dans le trichlorure, quelquefois même il cristallise par-dessus le chlorure double. On comprend maintenant la présence de ce deuxième chlorure double $Ir^2P^3Cl^{12}$ dans le tube où l'on prépare le chlorure double $Ir^2P^3Cl^{15}$ et, par suite, la nécessité d'éviter un excès de trichlorure de phosphore.

Le tribromure de phosphore a une action analogue et donne un mélange de chlorure double d'iridium et de phosphore $Ir^2P^3Cl^{12}$, et de bromure double, $Ir^2P^3Br^{12}$, avec du chlorobromure de phosphore. La réaction est des plus complexes.

Le trichlorure d'arsenic en dissout notablement déjà à froid; mais, quoique cette solubilité augmente par l'action de la chaleur, on n'observe aucun dépôt cristallin par refroidissement. Ce phénomène s'explique par la formation d'une combinaison entre le chlorure double et le trichlorure d'arsenic. L'étude de ce chlorure triple d'iridium, de phosphore et d'arsenic sera reprise plus loin.

Le sulfure de carbone dissout le chlorure double à la température ordinaire et se colore en jaune; l'action est plus prononcée à la température d'ébullition, en même temps on perçoit l'odeur caractéristique du chlorure de soufre. En prolongeant quelque peu l'action, on transforme totalement le chlorure double $Ir^2P^3Cl^{15}$ en $Ir^2P^3Cl^{12}$. Si la solution se fait en tube scellé à haute température, vers 200°, le chlorure double disparaît totalement et le liquide devient rouge comme le perchlorure de soufre. Lorsqu'on ouvre le tube, après refroidissement, il y a un violent dégagement gazeux : l'odeur du chlorure de soufre est très accentuée. Quel que soit le degré de concentration de la liqueur, on n'observe pas la formation de

dépôt cristallin ; si l'on évapore la liqueur, elle devient de plus en plus foncée, visqueuse et finalement il reste un résidu brun amorphe.

Le perchlorure de soufre dissout le chlorure double et abandonne de gros cristaux rouges par refroidissement. C'est une combinaison du chlorure double avec le chlorure de soufre. Nous reprendrons l'étude de ce chlorure triple plus loin.

Déjà à froid la benzine dissout facilement le chlorure double ; mais elle laisse peu à peu déposer de l'iridium métallique ; si on élève la température seulement de quelques degrés, la réduction est immédiate. La facilité avec laquelle se forme l'hexachlorure de benzine explique aisément le phénomène.

Le perchlorure de carbone ne dissout aucun des chlorures doubles que nous aurons à étudier ; il les précipite immédiatement du sein des chlorures dans lesquels ils sont dissous. J'ai utilisé cette propriété pour purifier quelques chlorures doubles et les débarrasser des dernières traces d'un dissolvant. Il a, de plus, l'avantage d'être facilement évaporé dans un courant d'air, avec abaissement de température de plusieurs degrés, ce qui est commode quand on traite des composés dissociables.

Le chloroforme bien sec, en présence du chlorure double, se colore en jaune ; il se produit une décomposition partielle et l'on arrive à un composé défini $Ir^2P^2Cl^9$, lorsqu'on opère en tube scellé à 160°. La préparation et les propriétés de ce nouveau chlorure double seront étudiées plus tard.

L'attaque par l'alcool et par l'eau est des plus violentes ; l'éther et l'acide obtenus seront décrits ultérieurement. Il nous importe seulement de savoir que l'on peut y déceler la présence des acides phosphoreux et phosphorique.

L'action des divers réactifs liquides montre combien ce chlorure double $Ir^2P^3Cl^{15}$ se décompose facilement. Les

variations de température ou de pression ont une action analogue.

Si l'on élève graduellement et doucement la température jusqu'à 125°, le chlorure double $Ir^2P^3Cl^{15}$ perd trois équivalents de chlore et donne un second chlorure double $Ir^2P^3Cl^{12}$. Si l'on continue de chauffer plus haut, la décomposition s'accentue, mais on n'observe pas de fusion. Si, au contraire, on porte brusquement le chlorure $Ir^2P^3Cl^{15}$ au-dessus de 150°, il devient rouge foncé, fond en bouillonnant et perd du trichlorure et du pentachlorure de phosphore. Selon les conditions de l'expérience, les produits de la décomposition diffèrent. Cette étude sera, du reste, reprise en détail plus tard. Il nous suffit de savoir pour le moment que l'on obtient ainsi des résidus très homogènes, répondant à des formules telles que $Ir^4P^3Cl^{17}$, que l'on peut développer ainsi :

$$4\,IrCl^2,\ 3\,PCl^3.$$

Les différentes propriétés du chlorure double $Ir^2P^3Cl^{15}$ que nous venons d'étudier vont nous permettre de discuter sa formule rationnelle.

On peut le considérer comme formé par le chlorure double $Ir^2P^3Cl^{12}$, c'est-à-dire $Ir^2Cl^3, 3PCl^3$, additionné de trois équivalents de chlore. Ces trois équivalents de chlore semblent combinés tantôt à l'iridium, comme dans les produits de décomposition par la chaleur, tantôt au phosphore, comme dans l'acide et ses sels.

Si l'on admet qu'ils sont combinés à l'iridium, on écrira $2IrCl^3, 3PCl^3$. On serait donc en présence du trichlorure d'iridium, corps inconnu à l'état libre, mais auquel la présence du trichlorure de phosphore donnerait de la stabilité. On connaît du reste déjà, mais seulement à l'état de sel, l'acide iridique, IrO^3, qui n'a pu être isolé. Ce serait donc le chlorure correspondant. On a un exemple du même genre dans les combinaisons du bichlorure de

manganèse, $MnCl^2$, inconnu, avec l'éther, décrites par M. Nicklès [1].

Si l'on admet, au contraire, que les trois équivalents de chlore sont combinés au phosphore, on devra écrire $2Ir^2Cl^3, 3PCl^3, 3PCl^5$. Cette formule est commode pour expliquer la présence des acides phosphoreux et phosphorique dans l'acide et ses sels; tandis que, si l'on adoptait la première formule, on devrait, pour expliquer l'existence de ces deux acides, supposer une migration du chlore au sein de la molécule, ainsi qu'on l'admet pour l'oxygène et l'hydrogène dans certains composés organiques.

Acide phosphoiridique

$$2(Ir^2Cl^3)\,3(PO^3, 3HO).3\,(PO^5, 3HO).$$

Si l'on projette le chlorure double, $Ir^2P^3Cl^{15}$, par petites fractions dans un grand excès d'eau, il se dissout complètement, surtout si l'eau est chaude. Il se produit un violent dégagement d'acide chlorhydrique. On évapore à sec, au bain-marie, la solution ainsi obtenue et l'on maintient le résidu à 100° jusqu'à ce qu'il ne varie plus de poids. C'est une masse d'une consistance sirupeuse telle qu'on peut retourner le vase qui la contient sans la répandre. Sa couleur est devenue gris jaunâtre, et passe au noir quand elle est en couche épaisse. Elle se redissout intégralement dans l'eau en reprenant sa belle couleur jaune; c'est du reste une substance très avide d'eau, qu'on ne peut laisser à l'air humide.

Craignant que ce ne fût l'action de la chaleur qui l'ait empêchée de cristalliser, je l'ai fait évaporer dans le vide en présence de chaux vive et d'acide sulfurique. Quoique maintenue plusieurs mois dans ces conditions, elle n'a

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 479 :

$$MnCl^2, 6C^8H^{10}O^2 + 2HO.$$

pas cristallisé et a pris le même aspect que précédemment. C'est l'acide

$$2(Ir^2Cl^3)3(PO^3, 3HO)3(PO^5, 3HO).$$

Il est insoluble dans l'alcool. Si l'on verse de l'alcool sur l'acide sec, il se forme à la surface de séparation des deux liquides une pellicule blanche qui empêche toute réaction. Mais si l'on dissout l'acide dans quelques gouttes d'eau, puis qu'on ajoute un grand excès d'alcool, il se fait un précipité floconneux, blanc jaunâtre, très abondant; la liqueur devient incolore. Il est impossible néanmoins d'éliminer tout l'acide par ce procédé, vu sa très grande solubilité dans l'eau. Le précipité filtré, lavé à l'alcool et séché dans le vide, a la composition suivante :

	Trouvé.	Calculé pour $2(Ir^2Cl^3)\left\{\begin{matrix}3(PO^3,3HO)\\3(PO^5,3HO)\end{matrix}\right.$
Iridium...........	33,75	33,3
Chlore	17,99	18,3

Voici les principaux sels de cet acide. Ils sont généralement amorphes et décomposables sous l'influence de la chaleur et de la lumière.

Sel acide de potassium. — On prépare le sel de potassium monobasique en ajoutant goutte à goutte de la potasse dans une solution d'acide phosphoiridiqué, jusqu'à ce que l'hélianthine, qu'on y a préalablement versée, accuse la neutralisation. Cette solution est stable à froid; évaporée dans le vide, elle donne une gomme blanche; si on la chauffe, elle se décompose, bleuit, et de l'oxyde d'iridium se précipite. La potasse en excès accélère cette décomposition et l'occasionne même à froid. L'alcool précipite d'abord ce sel de potassium, puis le décompose.

Ce sel sert à préparer facilement tous les autres par double décomposition.

Il précipite en blanc le nitrate de baryum. Ainsi préparé, ce nouveau sel est très stable et résiste à l'action de la chaleur ; il se décomposerait, au contraire, s'il y avait un excès de base. Il est soluble dans les acides.

Le chlorure ferrique produit une coloration rouge très intense, mais pas de précipité. Le chlorure ferreux donne un précipité blanc.

Le nitrate de cuivre est immédiatement décoloré, et il se forme un précipité blanc soluble dans l'acide nitrique.

Le molybdate d'ammoniaque, exempt d'acide nitrique et additionné d'acide chlorhydrique, donne un précipité très abondant sous l'influence de la chaleur. La liqueur se décolore complètement, le précipité est jaune, avec une légère pointe de vert ; il contient tout l'iridium ; il doit s'être fait un composé analogue aux phosphomolybdates, dans lequel l'acide phosphorique est remplacé par l'acide phosphoiridique.

Sel neutre d'ammonium. — On le prépare en partant de l'acide. On dissout celui-ci dans quelques gouttes d'eau, puis on ajoute une solution alcoolique d'ammoniaque concentrée. Le sel se précipite immédiatement. On le filtre, on le lave à l'alcool et on le sèche dans le dessiccateur.

	Pour 100.
Ammoniaque	17,92
Calculé pour $\left\{ \begin{array}{l} 2(Ir^2Cl^3), \\ 3(PO^3, HO, 2AzH^4O), \\ 3(PO^5, 3AzH^4O), \end{array} \right\}$ ...	18,02

Ce sel est très soluble dans l'eau. Sa solution ne peut être chauffée sans se décomposer. Évaporée dans le vide, elle donne un enchevêtrement de cristaux jaunes ([1]), formant une masse gommeuse très déliquescente.

([1]) Ces cristaux ont une action sur la lumière polarisée.

Sel neutre de plomb. — L'acide forme un précipité blanc dans une solution d'acétate neutre de plomb. On peut aussi obtenir le phosphoiridate neutre de plomb de la façon suivante. On ajoute à l'acide de l'azotate de plomb neutre à l'hélianthine, puis on neutralise par la potasse en se servant de ce réactif coloré. On évite ainsi la formation de sels basiques, toujours à craindre avec le plomb. On lave un grand nombre de fois à l'eau bouillante par décantation, autant que possible à l'abri de la lumière. Ce sel est très soluble dans l'acide azotique étendu, mais insoluble dans l'acide acétique. Lorsqu'il a été desséché complètement, il devient moins soluble, une partie même est difficilement attaquée par l'acide nitrique concentré.

		Pour 100.
Plomb	....	58,08
Calculé pour	$\left\{\begin{array}{l} 2(Ir^2Cl^3), \\ 3(PO^3, HO, 2PbO), \\ 3(PO^5, 3PbO), \end{array}\right\}$	57,9

Sel acide d'argent. — Le nitrate d'argent produit dans une solution du phosphoiridate acide de potassium un précipité jaune, caillebotté, noircissant à la lumière, aisément soluble dans l'ammoniaque. L'acide nitrique le redissout aussi intégralement lorsqu'il vient d'être précipité ; mais, au bout de quelque temps, ou lorsqu'il a été chauffé, il ne se redissout plus que partiellement. Quand on l'abandonne dans le dessiccateur, même à l'abri de la lumière, la portion insoluble est notable.

Pour $0^{gr},280$ de sel, 0,0725 restent insolubles : c'est du chlorure d'argent ; du sein de la substance, on précipite 0,061 de chlorure d'argent par l'addition d'acide chlorhydrique. La somme des deux quantités de chlorure d'argent donne :

		Pour 100.
Argent	....	35,88
Calculé pour	$\left\{ \begin{array}{l} 2(Ir^2Cl^3), \\ 3(PO^3, 2HO, AgO), \\ 3(PO^5, 2HO, AgO), \end{array} \right\}$	36,3

Il y a donc eu décomposition au sein du sel même et formation du chlorure d'argent. Dans le cas présent, 0,0545 d'argent sont passés à l'état de chlorure, sur 0,1005 d'argent total, c'est-à-dire la moitié.

La solubilité de ce sel dans l'acide nitrique explique l'absence totale de précipitation, lorsqu'on additionne l'acide phosphoiridique de nitrate d'argent. Le sel apparaît du reste immédiatement dès qu'on ajoute une base.

La solution acide ou le précipité au sein d'une liqueur neutre à l'hélianthine peuvent être portés à l'ébullition sans éprouver de décomposition. En solution ammoniacale, la réduction est très rapide.

Éthers phosphoiridiques. — L'acide phosphoiridique, comme on l'a vu, est précipité de sa solution aqueuse par l'alcool et ne se combine pas avec lui. On peut néanmoins obtenir les éthers de cet acide par le procédé suivant.

Le chlorure double d'iridium et de phosphore $Ir^2P^3Cl^{15}$ est projeté par petites portions dans l'alcool absolu. Il s'y dissout avec dégagement d'acide chlorhydrique et élévation de température. On obtient ainsi un liquide jaune d'or, qu'on fait évaporer dans le vide en présence d'acide sulfurique et de chaux vive. Le résidu est une masse gommeuse rappelant l'aspect de l'acide, mais légèrement plus fluide (¹) : c'est l'éther éthylique. Il est insoluble dans l'eau, qui cependant ne le précipite pas de sa solution alcoolique. Il est précipité très rapidement du sein de

(¹) Resté quatre mois dans un dessiccateur, cet éther disposé en couche très mince a cristallisé en feuilles de fougère.

celle-ci par une solution d'ammoniaque, qui donne avec lui le sel neutre ammoniacal déjà décrit. Cet éther, desséché à 100° ou dans le vide, répond à la formule (1)

$${}^{2}Cl^{2}]\,3[PO^{3},HO,2(C^{4}H^{5}O)]\,[PO^{5},HO,2(C^{4}H^{5}O)]2[PO^{5},2HO,C^{4}H^{5}O]$$

	I.	II.	III.	Calculé.
Iridium.......	28,06	»	»	28,64
Chlore........	10,3	10,7	»	10,52
Phosphore....	12,6	»	»	13,80
Carbone......	»	»	17,86	17,79
Hydrogène....	»	»	4,22	4,32

Il est vraisemblable qu'il se forme tout d'abord l'éther

$$2[Ir^{2}Cl^{3}]\;3[PO^{3},HO,2(C^{4}H^{5}O)]\;3[PO^{5},HO,2(C^{4}H^{5}O)];$$

mais que celui-ci est très peu stable (2). Il se passe le même phénomène, pendant la dessiccation, que pour les

---

(1) Les analyses I et III ont été faites sur deux portions d'un même échantillon ; l'analyse II sur un autre échantillon, préparé par le même procédé.

Dans l'analyse I, l'iridium, le chlore et le phosphore ont été dosés d'après la méthode indiquée au commencement de ce travail.

Afin de montrer que tout le chlore est bien combiné à l'iridium, et qu'il n'y en a pas qui soit lié à un radical organique, on a fait la combustion de l'échantillon II dans un tube rempli de chaux pure. Le mélange a été repris par l'eau, puis l'acide azotique, ensuite filtré. C'est dans la liqueur filtrée que le chlore a été dosé.

Enfin le carbone et l'hydrogène ont été analysés par la méthode ordinaire, usitée pour les combustions des composés organiques contenant du chlore et du phosphore : la colonne d'oxyde de cuivre était suivie d'un rouleau de toile en fils de cuivre.

(2) La composition de cet éther supposé diffère sensiblement de celle de l'éther analysé, ainsi que le montre le Tableau suivant :

	Éther supposé.	Éther analysé.
Iridium...............	28,6	26,1
Chlore................	10,5	14,4
Phosphore.............	13,8	13,2
Carbone...............	17,8	19,5
Hydrogène.............	4,3	4,0

sels de plomb ou d'argent : il y a combinaison au sein du composé, réduction du sesquichlorure d'iridium à l'état de sous-chlorure par l'alcool, et formation du chlorure d'éthyle qui se dégage. Si les chlorures de plomb ou d'argent étaient volatils, on obtiendrait des sels analogues à cet éther.

Un fait qui donne de la vraisemblance à cette hypothèse est la formation du sel ammoniacal dans les conditions énoncées plus haut. Un second argument est le phénomène suivant : lorsqu'on évapore la solution alcoolique de l'éther, la diminution de poids s'effectue d'abord très rapidement, puis tout d'un coup très lentement, quelques milligrammes par jour; ce brusque ralentissement correspond à la formation de l'éther supposé, qui ne se décompose que lentement.

MM. Schützenberger et Fontaine ont signalé la même réduction, au sein de la molécule, au sujet des éthers phosphoplatiniques.

L'alcool méthylique donne des réactions identiques à celles qui précèdent.

Discussion de la formule de l'acide phosphoiridique. — Comme il peut sembler étonnant de trouver dans un même composé de l'acide phosphoreux et de l'acide phosphorique, il est nécessaire de préciser les phénomènes qui ont servi à établir la formule adoptée et de vérifier si les réactions qu'elle prévoit sont confirmées par l'expérience.

$0^{gr},651$ de chlorure double $Ir^2P^3Cl^{15}$ donnent $0^{gr},4635$ d'acide :

Le rapport entre ces deux poids est.................... 1,404

Théoriquement $\dfrac{2(Ir^2Cl^3)\,3\,PCl^3,\,3\,PCl^5}{2(Ir^2Cl^3)\,3(PO^3,3\,HO)\,3(PO^5,3\,HO)}$..... 1,412

La solution de l'acide, additionnée de quelques gouttes d'hélianthine, est neutralisée par $2^{cc},4$ de potasse normale,

c'est-à-dire KO = 0,113, d'où

$$\frac{0,113}{0,651} = \frac{\text{poids de la potasse}}{\text{poids du chlorure double}} \dots\dots\dots\dots = 17,3$$

$$\text{Théoriquement } \frac{6\,KO}{2(Ir^2Cl^3)\,3\,PCl^3, 3\,PCl^5} \dots\dots\dots\dots = 17,3$$

$$\text{et } \frac{0,113}{0,4635} = \frac{\text{poids de la potasse}}{\text{poids de l'acide}} \dots\dots\dots\dots = 24,3$$

$$\text{Théoriquement } \frac{6\,KO}{2[Ir^2Cl^3]\,3(PO^3, 3\,HO)\,3(PO^5, 3HO)} \dots = 24,3$$

L'hélianthine vire lorsqu'une seule basicité des acides phosphoreux ou phosphorique est neutralisée; cette expérience prouve que la molécule est six fois monobasique. Il reste à démontrer qu'elle renferme en outre trois acides bibasiques : $3(PO^3, HO, 2\,MO)$ et trois tribasiques : $3(PO^5, 3\,MO)$, c'est-à-dire que sa basicité totale est de 15.

A cet effet, on ajoute à ce sel de potassium, qu'on vient de former synthétiquement, une solution de nitrate de plomb pur, neutre à l'hélianthine. Il se fait un abondant précipité et le réactif coloré montre que la liqueur est devenue acide; on neutralise de nouveau, par la potasse normale, l'acide nitrique mis en liberté; on est obligé d'en rajouter $3^{cc},6$.

$$\text{Or } \frac{2,4}{3,6} = \frac{\text{potasse ajoutée pour obtenir le sel monobasique}}{\dots\dots\dots\dots\text{ neutre}\dots\dots} = \frac{6}{9}$$

et 6 + 9 est bien égal à 15.

Qualitativement on met en évidence les deux acides du phosphore par les réactions suivantes :

Le sel potassique est additionné de nitrate d'argent, puis d'une goutte d'ammoniaque; à l'ébullition, on a un dépôt d'argent métallique. L'acide phosphoreux est l'agent réducteur.

Le molybdate d'ammoniaque, exempt d'acide nitrique, précipite à chaud l'acide phosphoiridique; cet effet ne peut être dû qu'à l'acide phosphorique.

Enfin on peut émettre l'hypothèse que ce soi-disant acide n'est qu'un mélange de chlorure d'iridium et d'acides phosphoreux et phosphorique en proportions définies, puisqu'il provient de la décomposition du chlorure double $Ir^2P^3Cl^{15}$. L'absence de cristallisation permet cette supposition. Il est vrai que le mélange n'aurait pas la coloration du sesquichlorure d'iridium qui est vert; mais on peut supposer que le sesquichlorure a été réduit à l'état de sous-chlorure jaune. On ne conçoit déjà pas aisément quel rôle jouerait l'atome de chlore restant.

Mais l'action du nitrate d'argent est une preuve irréfutable de l'existence de l'acide phosphoiridique en tant que composé défini. En effet, ajouté à l'acide, il ne donne aucun précipité; or on sait que les chlorures d'iridium forment avec le nitrate d'argent des chlorures doubles insolubles dans l'acide nitrique, comme le chlorure d'argent. Il n'y a donc ni chlore, ni chlorures d'iridium libres. Le sel d'argent récemment précipité se redissout dans l'acide nitrique intégralement; ce n'est qu'à la longue qu'il y a un résidu insoluble. Le sel d'argent existe donc. Comme on part de l'acide pour l'obtenir, on ne peut admettre que celui-ci ne soit qu'un mélange donnant naissance à une combinaison définie.

Second chlorure double d'iridium et de phosphore

$$Ir^2P^3Cl^{12} = Ir^2Cl^3, 3PCl^3.$$

Modification soluble. — Le chlorure double d'iridium et de phosphore, $Ir^2P^3Cl^{15}$, chauffé en tube scellé à 250°, avec quinze à vingt fois son poids de trichlorure de phosphore, se dissout entièrement et la solution jaune d'or laisse déposer par refroidissement de petits prismes jaunes.

C'est un nouveau chlorure double d'iridium et de phosphore, $Ir^2P^3Cl^{12}$. Si le trichlorure de phosphore est en quantité suffisante, on ne doit avoir ni chlorure double primitif, $Ir^2P^3Cl^{15}$, inattaqué, ni pentachlorure de phosphore cristallisé. Néanmoins on reprend deux ou trois fois les cristaux par le trichlorure de phosphore pour enlever les dernières traces de pentachlorure; on perd ainsi une notable quantité de chlorure double d'iridium et de phosphore qui reste en solution, mais le produit obtenu est pur. On le sèche à 100° ou dans un courant d'air sec. La réaction est représentée par l'équation

$$2(Ir^2P^3Cl^{15}) + 3PCl^3 = 2(Ir^2P^3Cl^{12}) + 3PCl^5.$$

Le pentachlorure de phosphore, plus soluble que le chlorure double $Ir^2P^3Cl^{12}$, reste généralement en solution, mais il est facile de le mettre en évidence.

On obtient encore ce même chlorure double en chauffant pendant plusieurs heures vers 125° le chlorure double $Ir^2P^3Cl^{15}$, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids. L'analyse donne la composition suivante :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé.
Iridium.....	27,05	27,11	»	»	27,12
Chlore.....	59,82	60,20	59,71	60,1	59,81
Phosphore..	13,42	»	13,20	13,1	13,07
	100,29				99,99

Dans les analyses I et II, les échantillons avaient été purifiés par trois cristallisations dans le trichlorure de phosphore à 200°, puis séchés à 100°. Dans les analyses III et IV ils avaient été préalablement chauffés plusieurs heures au-dessus de 100° et finalement repris par le trichlorure. Comme on le voit, on arrive au même résultat.

La méthode la plus pratique, car elle ne nécessite ni tube scellé ni étuve, pour obtenir ce chlorure double $Ir^2P^3Cl^{12}$,

est de reprendre le chlorure double $Ir^2P^3Cl^{15}$ par le sulfure de carbone. L'action est très rapide. En une demi-heure, on peut en transformer 1^{gr} en portant de temps en temps le mélange au bain-marie et en changeant trois ou quatre fois le sulfure de carbone. Celui-ci prend l'odeur caractéristique du chlorure de soufre; le chlorure double devient rouge, mais perd ensuite cette couleur lorsqu'on le sèche dans un courant d'air sec. L'analyse conduit aux nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Iridium...........	26,71	27,12
Chlore............	58,72	59,81
Phosphore........	12,86	13,07

Il est nécessaire que les lavages soient faits le plus rapidement possible, car le sulfure de carbone attaque aussi ce chlorure double, quoique moins rapidement que le chlorure initial. Ainsi, lorsqu'on chauffe en tube scellé le chlorure double $Ir^2P^3Cl^{12}$ avec du sulfure de carbone vers 200°, on obtient un liquide rouge, sentant fortement le chlorure de soufre, mais ne laissant pas de cristaux, quelle que soit la concentration de la solution ([1]). Si l'action est très prolongée et la combinaison iridiée en grande quantité, il se fait un précipité noir amorphe contenant de l'iridium, du phosphore et du soufre. On voit, d'après l'analyse ci-dessus, que, même à froid, l'action décomposante du sulfure de carbone se fait sentir; du reste, lorsqu'on dissout ensuite dans l'eau le chlorure double préparé de cette façon, il y a toujours un léger résidu de soufre, qui explique le défaut de chlore.

Le chlorure double $Ir^2P^3Cl^{12}$ se dissout très aisément dans le chloroforme sec et cristallise du sein de sa solution.

([1]) Voir plus loin le chlorure triple d'iridium, de phosphore et de soufre.

Modification insoluble. — Préparé par n'importe quel procédé, le chlorure double $Ir^2 P^3 Cl^{12}$ pur est peu attaquable par l'eau froide, surtout si l'on a soin de ne le projeter que par très petites quantités dans ce liquide et d'éviter toute élévation de température. Il faut au préalable le débarrasser des chlorures de phosphore, car la présence des acides chlorhydrique, phosphoreux ou phosphorique facilite la dissolution. Aussi, pour préparer la modification insoluble, est-il avantageux de purifier préalablement le chlorure et de n'opérer que sur de petites quantités à la fois.

On empêche l'acidification de la liqueur et le rendement est meilleur, si l'on emploie une solution très étendue d'un carbonate alcalin, mais dans ce cas il faut éviter tout échauffement qui amènerait la décomposition du produit avec précipitation d'oxyde d'iridium. Comme le chlorure double lavé au sulfure de carbone est celui qui contient le moins de chlorure de phosphore libre, c'est aussi celui qui donne le meilleur rendement.

Dans toutes les analyses de cette modification insoluble dans l'eau froide, j'ai éprouvé une perte de 1,2 pour 100 sur le poids total. Cette perte est due à une petite quantité d'eau. Chauffé à 125°, dans un courant de chlore, le composé perd 1,3 pour 100, mais ne change ni d'aspect ni de propriétés. Cette modification insoluble serait donc un hydrate, car la quantité d'eau qu'elle renferme est dans la proportion d'un équivalent de HO pour 1 équivalent de $Ir^2 P^3 Cl^{12}$.

On ne peut admettre que cette modification soit du chlorure double $Ir^2 P^3 Cl^{12}$, recouvert d'une mince pellicule d'acide, qui le rendrait inattaquable, puisque cet acide est excessivement soluble, ainsi que nous le verrons plus loin.

L'analyse conduit à la formule $Ir^2 Cl^3, 3 PCl^3 + HO$.

	I.	II.	III.	Calculé pour $Ir^2P^3Cl^{12}+HO$.
Iridium	26,68	26,82	»	26,79
Chlore	58,88	58,69	»	59,08
Phosphore....	13,18	13,34	»	12,89
Eau..........	1,26 (1)	1,24 (1)	1,30	1,24
	100	100		100

Un autre procédé pour préparer le chlorure double insoluble a l'avantage de fournir un produit conservant la forme cristalline primitive, mais il est long et le rendement est faible. Le mélange de pentachlorure de phosphore et de chlorure double d'iridium et de phosphore, $Ir^2P^3Cl^{12}$, obtenu dans la préparation du chlorure double $Ir^2P^3Cl^{15}$, est abandonné pendant plusieurs semaines dans un vase saturé de vapeur d'eau. Le pentachlorure se transforme lentement en oxychlorure dans lequel le chlorure iridié reste cristallisé, tout en éprouvant la modification qui le rend insoluble. Lorsque tout le pentachlorure a disparu, on décante l'oxychlorure et on jette le résidu solide dans l'eau. On obtient ainsi des cristaux jaunes dont la poussière est blanche.

La modification insoluble se présente généralement sous la forme d'une poudre gris sale, composée de fragments de cristaux. Elle est insoluble dans le trichlorure de phosphore en tube scellé à 100°, même lorsqu'on l'a préalablement privée de l'eau qu'elle retient. Elle ne se dissout que très lentement dans l'eau bouillante.

Le chlorure double, $Ir^2P^3Cl^{12}$, soluble ou non dans l'eau froide, se dissout dans l'eau bouillante et fournit l'acide correspondant par évaporation de la solution à 100° $Ir^2Cl^3, 3(PO^3, 3HO)$.

C'est un composé gommeux, très soluble dans l'eau,

(1) Par différence.

analogue à l'acide du précédent chlorure double, mais l'alcool ne le précipite pas. Il est doué de propriétés réductrices très intenses.

Le sel acide de potasse est préparé au moyen de l'hélianthine :

	Potasse pour 100.
L'acide est neutralisé par........................	25,3
Théoriquement il faut $\frac{3KO}{Ir^2Cl^3, 3(PO^3, 3HO)}$.....	25,8

Le sel neutre de plomb est préparé en précipitant incomplètement l'acétate de plomb par l'acide. Il contient

	Pour 100.
Plomb....................................	54,8 54,42
Calculé pour $Ir^2Cl^3, 3(PO^3, HO, 2PbO)$.....	54,63

Quand on attaque le chlorure double $Ir^2P^3Cl^{12}$ par l'alcool absolu, il se produit un phénomène semblable à celui de l'attaque par l'eau; une partie se dissout, une autre reste insoluble; la partie dissoute forme un éther, stable à 100°, qui présente le même phénomène de réduction que l'éther du précédent chlorure double. C'est un corps gommeux, insoluble dans l'eau. Il faut renoncer à dissoudre ultérieurement dans l'alcool la petite portion de chlorur qui a résisté à la première attaque. C'est la variété insoluble qui, dans ces conditions, est plus blanche que précédemment. Voici l'analyse de cet éther :

		Calculé pour $Ir^2Cl^2, 2[PO^3, HO, 2(C^4H^5O)]$ $PO^3, 2HO, C^4H^5O$.
Iridium...........	30,20	30,13
Chlore............	10,93	11,07

Troisième chlorure double d'iridium et de phosphore

$Ir^2P^2Cl^9 = Ir^2Cl^3, 2PCl^3$.

Le chlorure double initial $Ir^2P^3Cl^{15}$, chauffé à 160° en tube scellé avec du chloroforme sec, se décompose et donne naissance à un produit cristallisé en aiguilles jaunes, très nettes, insolubles dans l'eau froide et blanchissant dans l'eau chaude. C'est un troisième chlorure double d'iridium et de phosphore, $Ir^2P^2Cl^9 = Ir^2Cl^3, 2PCl^3$. Il est facile à purifier. On le sèche d'abord dans un courant d'air sec, pour enlever le chloroforme, puis on le lave à l'eau froide pour dissoudre les autres chlorures. On le sèche dans le dessiccateur. L'analyse donne :

	Trouvé.	Calculé.
Iridium	33,25	33,6
Chlore	54,75	55,6
Phosphore	11,14	10,8
	99,14	100

Je n'ai pas pu obtenir ce chlorure double par l'action ménagée de la chaleur sur l'un des chlorures doubles précédents.

Les autres dissolvants, tels que le trichlorure d'arsenic ou le perchlorure de soufre, ont sur le chlorure initial une action analogue à celle du chloroforme; mais ils se combinent avec le nouveau chlorure double qui prend naissance, et forment avec lui des chlorures triples que nous étudierons plus loin.

On peut donc supposer que le chloroforme donne naissance aussi à une combinaison transitoire qui, très instable, se décompose immédiatement et abandonne à l'état cristallin ce chlorure double, $Ir^2Cl^3, 2PCl^3$.

Si, pendant l'opération, la température dépasse 160°-175°, il peut y avoir réduction partielle des chlorures doubles à l'état d'iridium métallique.

Quatrième chlorure double d'iridium et de phosphore
$IrPCl^5 = IrCl^2, PCl^3$.

La préparation de ce composé, obtenu par l'action ménagée de la chaleur sur le chlorure double initial, sera décrite plus loin; je ne signalerai ici que ses principales propriétés.

Il est très soluble dans le chloroforme; sa solution rouge foncé le laisse déposer sous forme de petits cristaux orangés.

Il est fusible en se décomposant vers 175°; chauffé sous pression réduite ou dans un courant de chlore, il perd du trichlorure de phosphore; on ne peut parvenir par ce procédé au chlorure double précédent $Ir^2Cl^3, 2PCl^3$.

Parmi les échantillons analysés, les uns (I, II, III) étaient le résultat brut de la décomposition du chlorure primitif par la chaleur, les autres (IV, V) avaient été repris par le chloroforme.

	I.	II.	III.	IV.	V.	Calculé.
Iridium	31,41	32,08	32,4	32,1	31,8	31,6
Chlore	55,43	»	»	56,5	»	58,2
Phosphore ..	11,96	»	»	11,3	»	10,1
	98,80			99,9		99,9

Ce chlorure double est le seul dont la formule corresponde à celle d'un chlorure double de platine et de phosphore $PtCl^2, PCl^3$. Tous deux sont obtenus dans des conditions analogues : action d'un courant de chlore et élévation modérée de la température. Mais, tandis que pour l'iridium on part d'un composé dont la formule est plus compliquée que celle du produit obtenu, pour le platine c'est l'inverse qui a lieu : dans un cas il y a perte de chlore, dans l'autre il y a au contraire addition.

ACTION DE LA CHALEUR.

Il a déjà été question de l'action de la chaleur sur le chlorure double initial $Ir^2P^3Cl^{15}$ à propos de la formule de ce corps; car c'est surtout à ce point de vue que cette étude a été faite. En suivant pas à pas les effets de la chaleur, on arrive à jeter quelque lumière sur les liaisons des éléments entre eux et c'est pour ce motif que je rapporte ici les analyses des résidus obtenus.

Les propriétés physiques de ces résidus, telles que la fusion ou la solidification, m'ont fourni quelques points de repère nettement déterminés; en leur absence, j'ai choisi une série de températures arbitraires auxquelles j'ai maintenu le composé jusqu'à ce que la perte de poids devînt insignifiante.

La petite étuve dont je me suis servi pour ces expériences est percée de deux trous latéraux, en face l'un de l'autre, livrant passage à un tube de verre; elle est munie en outre d'une porte, pratiquée à la face antérieure, pour surveiller l'opération, et la face supérieure est traversée par un thermomètre. La nacelle de porcelaine contenant le chlorure double à étudier est introduite dans le tube de verre et placée au centre de l'étuve; le thermomètre dont le réservoir est appliqué contre cette partie du tube indique assez exactement la température.

On a étudié l'action de la chaleur soit sous une pression légèrement réduite, soit dans un courant de chlore. Dans le premier cas, le tube de verre fermé à une extrémité communiquait par l'autre à une petite trompe; on abaissait la pression d'un centimètre ou deux à l'intérieur du tube, afin d'éviter la rentrée de l'air humide et de faciliter l'élimination des produits dus à la décomposition. Dans le second cas, le tube, ouvert à ses deux extrémités, était traversé par un courant de chlore. Le tube était tou-

jours assez long pour que le pentachlorure de phosphore pût s'y condenser.

Décomposition dans un courant de chlore. — C'est dans un courant de chlore que la décomposition s'effectue le plus nettement et qu'il est le plus facile d'en suivre les progrès.

Le chlorure double initial $Ir^2P^3Cl^{15}$, chauffé dans un courant de chlore au-dessous de 125°, diminue peu à peu de poids sans cependant perdre de chlorure de phosphore. Il ne se dégage que du chlore et on obtient le chlorure double $Ir^2P^3Cl^{12}$, composé défini, précédemment étudié.

Si on élève davantage la température, à 150°, le composé devient noir et perd du chlorure de phosphore. On ne peut distinguer si c'est du trichlorure ou du pentachlorure, puisque le premier est immédiatement perchloruré; l'analyse du résidu peut seule indiquer quelle a été la perte. On obtient ainsi le chlorure double $IrCl^2, PCl^3$.

On arrive au même résultat en chauffant immédiatement $Ir^2P^3Cl^{15}$ à 150°. Ce chlorure fond, comme on le sait, vers 140° en perdant du pentachlorure de phosphore; puis il se solidifie de nouveau, lorsqu'il s'est transformé en $IrCl^2, PCl^3$.

Les analyses de ce résidu ont été données plus haut; il est intégralement soluble dans le chloroforme et on sait qu'il cristallise du sein de sa solution. C'est donc bien un produit défini.

En poursuivant l'expérience, on arrive donc vers 175° à une seconde fusion, celle du nouveau chlorure double, $IrCl^2, PCl^3$, accompagnée de décomposition.

Le dégagement de chlorure de phosphore se ralentit vers 230° et la masse se solidifie de nouveau; elle est désormais infusible; elle répond à ce moment à la composition $4(IrCl^2)3PCl^3$, comme le montrent les chiffres suivants:

	Trouvé.			Calculé.
Iridium	36,4	35,48	35,47	35,68
Chlore	»	55,96	54,20	55,74
Phosphore..	»	9,17	»	8,28
		100,61		100

Jusqu'ici la décomposition du chlorure initial s'est effectuée pour ainsi dire régulièrement : au-dessous de 125° $Ir^2P^3Cl^{15}$ perd du chlore et se transforme en $Ir^2P^3Cl^{12}$, ou bien vers 160° $Ir^2P^3Cl^{15}$ perd du pentachlorure de phosphore et devient $Ir^2P^2Cl^{10}$, puis vers 230°, $2(Ir^2P^2Cl^{10})$ se réduisent à $Ir^4P^3Cl^{17}$ en dégageant du trichlorure de phosphore. Dans toutes ces formules on trouve toujours les éléments du bichlorure d'iridium et du trichlorure de phosphore.

Mais de 230° à 300° la manière dont s'effectue la décomposition change : du chlore et du trichlorure de phosphore se dégagent et le résidu obtenu à 300° ne contient plus suffisamment de chlore pour qu'on puisse supposer l'existence même du sous-chlorure d'iridium. Le résidu noir homogène que j'ai analysé, lorsqu'il ne perdait plus de poids à 300° avait très approximativement la composition suivante : $Ir^8Cl^7, 2PCl^3$.

Iridium......	59,6	si l'on suppose	Ir^1	ou	Ir^8
Chlore......	35,3	on a.........	$Cl^{1,63}$	ou	$Cl^{13,04}$
Phosphore...	5,2	et...........	$P^{0,26}$	ou	$P^{2,08}$

On n'arrive donc pas, comme on pouvait l'espérer, à un chlorure simple d'iridium, ni $IrCl^2$, ni Ir^2Cl^3, quoique ceux-ci soient stables à cette température dans un courant de chlore. Il faut maintenir plusieurs heures le dernier résidu au rouge pour que les dernières traces de phosphore soient éliminées. A la limite on arrive donc à l'iridium métallique qui se chlorure de nouveau un peu en se refroidissant.

Décomposition sous pression réduite. — Dans ce cas, l'action de la chaleur a des effets différents, selon la manière d'opérer.

1° Si l'on porte brusquement le chlorure initial $Ir^2P^3Cl^{15}$ à 160°, il devient orangé, puis fond en un liquide rouge excessivement foncé. Il bouillonne et perd du pentachlorure de phosphore. Peu à peu le tout se solidifie de nouveau en une masse noire; on a alors le chlorure double défini déjà décrit: $IrCl^2, PCl^3$.

La décomposition s'effectue très régulièrement et le phénomène est le même que lorsqu'on opère dans un courant de chlore. Comme, à cette température, le pentachlorure de phosphore est partiellement dissocié, c'est bien, en effet, au sein d'une atmosphère de chlore que la décomposition a réellement lieu.

2° Si l'on chauffe, au contraire, très doucement, sans dépasser 125°, le chlorure double $Ir^2P^3Cl^{15}$ perd du chlore pour donner le second chlorure double d'iridium et de phosphore $Ir^2P^3Cl^{12}$.

Si l'on continue à élever la température, il se dégage continuellement un mélange de trichlorure et de pentachlorure de phosphore; mais le chlorure double ne fond pas. Il se décompose graduellement sans que j'aie pu saisir un point d'arrêt correspondant à un composé défini. Comme il y a perte de pentachlorure de phosphore et que le chlorure double $Ir^2Cl^3, 3PCl^3$ ne contient que du trichlorure, il faut que le chlore soit emprunté au chlorure d'iridium; c'est bien ce qu'indique l'analyse d'un de ces résidus, dont la composition serait $Ir^3Cl, 3PCl^3$.

	Trouvé.	Calculé.
Iridium	39,18	39,2
Chlore	47,88	48,1
Phosphore	12,84	12,6
	99,90	99,9

On voit que, dans ces conditions, le chlorure double perd plus de chlore et moins de phosphore que dans un courant de chlore, ce qui est facile à comprendre ; mais le résultat obtenu est analogue : vers 350°, le résidu contient toujours du chlore et du phosphore, et l'on ne peut pas arriver non plus à un chlorure d'iridium simple.

La pression n'a pas d'influence appréciable sur la façon dont s'opère la décomposition.

Chauffé en tube scellé, seul, le chlorure double primitif fond, se décompose aux mêmes températures que précédemment et donne naissance aux mêmes combinaisons.

Si, au contraire, on abaisse la pression à l'intérieur du tube, la décomposition est naturellement activée, mais l'on arrive au même résultat final ; les expériences ont été faites sous 50^{cm} et 70^{cm} de mercure.

En résumé, le chlorure initial $Ir^2P^3Cl^{15}$ perd du pentachlorure de phosphore et donne un second chlorure contenant du bichlorure d'iridium ; c'était là le point important à signaler pour la construction de sa formule

$$2(IrCl^2, PCl^3) + PCl^5 = Ir^2P^3Cl^{15}.$$

Enfin, on ne peut remonter aux chlorures simples et le phosphore semble lié directement à l'iridium.

COMBINAISONS DES CHLORURES DOUBLES DE PHOSPHORE ET D'IRIDIUM AVEC LE CHLORURE D'ARSENIC.

Premier chlorure triple d'iridium, de phosphore et d'arsenic $2(Ir^2P^3Cl^{15})5AsCl^3$.

Le chlorure double d'iridium et de phosphore, $Ir^2P^3Cl^{15}$, se dissout très facilement dans le chlorure d'arsenic ; cette solution, chauffée en tube scellé, semble n'éprouver aucun changement, même à 300°, pourvu toutefois qu'elle soit saturée ; on s'assure de cette condition en s'arrangeant de façon qu'il reste toujours un peu de chlorure double

non dissous. Par refroidissement, le composé ne se précipite pas de nouveau. Si l'on abandonne le tube à lui-même, au bout de quelques jours, le liquide change de couleur et passe du jaune au rouge, puis au noir.

Il laisse alors déposer des cristaux prismatiques rouge rubis, atteignant jusqu'à 2^{mm} ou 3^{mm} de longueur. C'est un chlorure triple d'iridium, de phosphore et d'arsenic.

Si l'on porte de nouveau le tube à l'étuve à 250°, les cristaux se dissolvent et la solution redevient jaune d'or. Par refroidissement, les phénomènes cités plus haut se reproduisent.

On décante facilement les cristaux, on les lave rapidement au sulfure de carbone pour dissoudre le chlorure d'arsenic, qui les empâte, puis on les sèche dans un courant d'air sec.

On obtient encore ce composé lorsqu'on chauffe de l'hydrate de bioxyde d'iridium, en tube scellé à 300°, avec du chlorure d'arsenic et un très grand excès de pentachlorure de phosphore. On s'évite ainsi la préparation préalable du chlorure double $Ir^2P^3Cl^{15}$, mais les cristaux sont mélangés à ceux du pentachlorure en excès et à ceux d'un second chlorure triple. Leur purification est des plus pénibles et rend ce procédé moins commode que le précédent. Il ne mérite d'être signalé que parce qu'il montre qu'on peut obtenir ce chlorure triple en partant des éléments. Dans ces conditions, il cristallise en aiguilles rouges.

Dans les analyses suivantes, l'échantillon I a été préparé par le premier procédé, les autres par le second ([1]).

([1]) On a appliqué pour les composés triples la méthode générale décrite au début. Voici la modification qu'on y a introduite pour le dosage de l'arsenic.

L'iridium ayant été séparé, on divise la liqueur alcaline en deux par-

	I.	II.	III.	Calculé.
Iridium.......	15,47	16,50	15,47	15,19
Chlore.......	62,16	62,02	63,45	62,77
Phosphore....	7,14	7,00	»	7,30
Arsenic.......	15,14	»	»	14,73
	99,91			99,99

Cette composition correspond à la formule

$$2(Ir^2P^3Cl^{15})\,5\,AsCl^3.$$

En l'écrivant ainsi, on voit immédiatement que le chlorure triple peut se scinder en ses éléments constitutifs, le chlorure double d'iridium et de phosphore $2(Ir^2P^3Cl^{15})$ d'une part, et le trichlorure d'arsenic, $5\,AsCl^3$, d'autre part. C'est, en effet, ce qui arrive lorsqu'on chauffe le tube scellé dans lequel s'effectue la préparation ; le liquide jaune n'est qu'une simple solution du chlorure double $Ir^2P^3Cl^{15}$ dans du trichlorure d'arsenic. Par refroidissement, le chlorure triple se forme peu à peu et cristallise au sein de sa solution dès qu'elle est saturée. Une nouvelle élévation de température le détruit, puis il se reforme à froid. La complexité de sa formule explique qu'il ne soit pas stable à haute température.

L'eau dissout immédiatement et intégralement ce com-

---

ties : dans l'une, on dose le chlore et le phosphore, comme il a été dit ; dans la seconde, on dose l'arsenic.

Pour cela, on acidule la solution avec de l'acide chlorhydrique et on la fait bouillir avec une solution d'acide sulfureux ; lorsque cet acide est chassé, on précipite par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure lavé est redissous dans l'acide azotique fumant et l'arsenic est précipité de nouveau par la mixture magnésienne.

On a dosé aussi les trois éléments dans la même liqueur : d'abord le chlore, puis, l'excès d'azotate d'argent étant éliminé par l'acide chlorhydrique, l'arsenic, comme il vient d'être dit ; enfin, dans la liqueur surnageant le sulfure d'arsenic, et peroxydée par le chlorate de potasse et l'acide nitrique, le phosphore, au moyen de la mixture magnésienne.

posé et donne une liqueur rouge rubis très foncé, semblable à une solution de bichlorure d'iridium. Évaporée à sec à 100° et maintenue à cette température jusqu'à constance de poids, elle laisse une masse noire sirupeuse qui se redissout immédiatement et intégralement dans une très petite quantité d'eau. Il n'est donc pas vraisemblable qu'il y ait eu décomposition, car l'acide arsénieux est très peu soluble.

Il est impossible de neutraliser cet acide par la potasse, comme les précédents, en présence de l'hélianthine, vu la couleur de la solution qui masque le virage. On doit donc renoncer à préparer le sel de potassium, car un excès de cet alcali décompose la solution avec précipitation d'oxyde d'iridium; l'alcool le réduit de même.

L'analyse démontre que cette masse sirupeuse contient 3 équivalents de chlore pour 2 équivalents d'iridium, c'est-à-dire que l'iridium est à l'état de sesquichlorure. (Trouvé, pour 1 équivalent d'iridium, 1,525 équivalent de chlore.)

L'acétate de plomb est précipité par cette solution en blanc à peine rosé. Ce sel, lavé à l'eau bouillante, d'abord par décantation, puis sur le filtre, et séché à 100°, donne la composition suivante :

	Pour 100.
Plomb	60,07
Calculé pour $\left\{\begin{array}{l} 2(Ir^2Cl^3), \\ 3(PO^3,HO,2PbO), \\ 3(PO^5,3PbO), \\ 5(AsO^3,HO,2PbO). \end{array}\right\}$	60,19

De plus, le rapport entre le poids de l'acide sec qui a fourni le sel de plomb et le poids de ce sel est très voisin du nombre théorique :

$$\frac{0,507}{0,183} = \frac{\text{poids du sel de plomb}}{\text{poids de l'acide}} \dots\dots = 2,76$$

$$\text{Calculé pour } \frac{2(Ir^2Cl^3)\,3(PO^3,HO,2PbO)\,3(PO^5,3PbO)\,5(AsO^3,HO,2PbO)}{2(Ir^2Cl^3)\,3(PO^3,3HO)\,3(PO^5,3HO)\,5(AsO^3)} = 2,70$$

Si l'on n'admet pas l'existence de l'acide qui dérive du chlorure triple d'iridium, de phosphore et d'arsenic, parce qu'il n'est pas cristallisé, les réactions précédentes ont l'intérêt néanmoins de confirmer la formule proposée; celle-ci, à son tour, est un argument nouveau pour celle du chlorure double initial $2(Ir^2Cl^3)3PCl^3, 3PCl^5$.

Deuxième chlorure triple d'iridium, de phosphore et d'arsenic
$Ir^2Cl^3, 2PCl^3, 2AsCl^3$.

Dans la préparation du précédent chlorure triple, d'après le second procédé, on a vu la formation simultanée d'un autre composé contenant aussi de l'arsenic.

On obtient seul ce second chlorure triple d'iridium, de phosphore et d'arsenic, lorsqu'on chauffe à 200°, en tube scellé, de l'hydrate de bioxyde d'iridium avec une solution, saturée à froid, de pentachlorure de phosphore dans le trichlorure d'arsenic; il ne faut pas que le pentachlorure de phosphore puisse cristalliser par refroidissement. L'opération ainsi conduite donne immédiatement des aiguilles noires. Le chlorure d'arsenic reste aussi coloré en noir, car il dissout beaucoup de ce produit. On peut précipiter immédiatement tout le composé iridié en ajoutant du chlorure de carbone. La liqueur devient incolore, mais le chlorure triple ainsi obtenu entraîne du pentachlorure de phosphore. Pour le purifier, on décante rapidement le liquide incolore surnageant le plus complètement possible, puis on rajoute une petite portion de trichlorure d'arsenic et l'on scelle le tube, qu'on porte de nouveau à 300°. Le chlorure triple cristallise alors en fines aiguilles noires; la moindre trace d'humidité les dissout en une liqueur violette.

Pour dessécher ces cristaux, il faut les laver d'abord avec du chlorure de carbone, dans lequel ils sont insolubles. Sans cette précaution, il serait impossible de les

débarrasser du trichlorure d'arsenic qui les souille; ce corps est trop huileux pour être enlevé par des moyens mécaniques. On sèche ensuite dans un courant d'air sec.

L'analyse conduit à la formule

$$Ir^2Cl^3, 2PCl^3, 2AsCl^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
Iridium...............	20,84	20,6
Chlore................	58,09	56,78
Phosphore............	6,60	6,6
Arsenic...............	13,96	15,9
	99,59	99,88

COMBINAISON DU CHLORURE DOUBLE D'IRIDIUM ET DE PHOSPHORE AVEC LE CHLORURE DE SOUFRE.

Chlorure triple d'iridium, de phosphore et de soufre
$Ir^2Cl^3, 2PCl^3, 4SCl.$

Lorsqu'on chauffe à 300° du chlorure double d'iridium et de phosphore, $Ir^2P^3Cl^{15}$, avec un grand excès de perchlorure de soufre, tout le composé se dissout. Par refroidissement, il se dépose des cristaux rouges contenant de l'iridium, du phosphore, du soufre et du chlore.

L'analyse (¹) assigne à ce chlorure triple la formule

$$Ir^2Cl^3, 2PCl^3, 4SCl.$$

	Trouvé.	Calculé.
Iridium..........	24,73	24,74
Chlore	59,11	59,11
Phosphore.......	7,46	7,86
Soufre	8,74	8,19
	100,04	100,00

(¹) L'analyse de ce chlorure triple a été faite d'après la méthode générale. Le soufre a été dosé après le chlore. L'excès de nitrate d'argent est enlevé, et, dans la liqueur peroxydée par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. On dose enfin le phosphore dans le liquide restant, débarrassé de la baryte en excès.

Ce chlorure triple d'iridium, de phosphore et de soufre est l'analogue du second chlorure triple d'iridium, de phosphore et d'arsenic, dans lequel $2 As Cl^3$ sont remplacés par $4 S Cl$.

On observe aussi la formation de ce chlorure triple, lorsqu'on chauffe le chlorure double initial $Ir^2 P^3 Cl^{15}$, ou le second chlorure double $Ir^2 P^3 Cl^{12}$, en tube scellé à 250°-300° avec du sulfure de carbone. On sait que dans ces conditions il se fait du chlorure de soufre, mais on conçoit que le rendement soit excessivement faible. C'est pour cette raison que cette réaction n'a pas été mentionnée plus tôt et qu'elle n'est signalée ici qu'à titre de renseignement pour confirmer les résultats obtenus.

Ce chlorure triple est très altérable à l'air; il semble plus sensible que tous les chlorures précédents, parce qu'il devient immédiatement noir par la moindre trace d'humidité. Il se dissout dans une très petite quantité d'eau avec dégagement d'acide chlorhydrique et donne une solution verte qui vire peu à peu au rouge. On peut la faire bouillir et l'évaporer à sec sans qu'il y ait précipitation d'oxyde d'iridium, ni dépôt de soufre; le résidu se redissout intégralement et la liqueur n'est décomposée par la potasse qu'après une longue ébullition.

Il se forme donc encore un acide analogue aux précédents.

II. — Bromures doubles d'iridium et de phosphore.

Premier bromure double d'iridium et de phosphore $Ir^2 Br^3, 3 P Br^3$.

On peut répéter avec les bromures de phosphore les expériences faites avec les chlorures sur le bioxyde d'iridium hydraté.

Dans un tube en verre fermé à un bout, on introduit de l'hydrate de bioxyde d'iridium, avec dix à quinze fois son poids de brome; on agite le tube pour que l'oxyde

soit bien mouillé par le brome, puis on ajoute goutte à goutte, afin d'éviter un trop grand échauffement, du tribromure de phosphore en quantité suffisante pour que le tout se prenne en masse. Il est préférable d'opérer de cette façon plutôt que d'employer du pentabromure de phosphore, préparé d'avance, car les composés solides de cette série sont encore plus difficiles à manier que les liquides. On scelle le tube en lui ménageant une longue pointe et on le porte au bain d'air horizontal à 150° pendant deux heures environ ; lorsqu'il est refroidi, on ouvre la pointe pour que l'acide bromhydrique se dégage, et on la referme aussitôt après. Enfin on maintient le tube pendant trente-six heures à 275°-300°. Au bout de ce temps, il ne contient plus qu'un liquide rouge grenat très foncé qui se prend par refroidissement en une masse de cristaux jaunes et rouges enchevêtrés.

Les deux phases de cette préparation sont donc les mêmes que celles de la préparation du chlorure double initial, et la même théorie leur est applicable.

On procède à une première purification en plaçant le tube verticalement, la pointe en haut, dans une étuve à 100°. Dans ces conditions, l'oxybromure de phosphore fond à 45° ; de plus, le pentabromure se dissocie partiellement, de sorte que le tribromure formé et l'oxybromure dissolvent d'abord le pentabromure non dissocié. Au bout d'une heure ou deux, on retire le tube, on décante doucement le liquide vers la pointe en laissant les cristaux dans le fond, puis on laisse refroidir, la pointe en bas.

Après refroidissement, on coupe le tube et on purifie les cristaux rouges restants, en les reprenant deux ou trois fois par du sulfure de carbone bouillant. Enfin on les sèche dans un courant d'air sec. On obtient ainsi le bromure double d'iridium et de phosphore $Ir^2Br^3, 3PBr^3$. On se souvient que les lavages au sulfure de carbone ont donné déjà le chlorure double correspondant $Ir^2Cl^3, 3PCl^3$.

	Trouvé.	Calculé.
Iridium..........	16,23	16,50
Brome...........	77,78	77,03
Phosphore.......	7,08	7,46
	100,09	99,99

Ce composé jouit de propriétés analogues à celles de son correspondant dans la série chlorée. Sa couleur seule diffère, il est rouge brun. Il fume à l'air, car l'humidité le décompose; l'eau en dissout une partie immédiatement, tandis qu'une portion résiste : c'est la seconde modification; elle est rouge brique. On peut obtenir une solution complète dans l'eau bouillante. Après évaporation à sec à 100°, on a un résidu rouge très foncé, sirupeux, qui se dissout de nouveau dans l'eau. Comme sa solution étendue est jaune, on peut y observer le virage de l'hélianthine. J'ai dosé le métal et la capacité de saturation par la potasse de ce résidu sirupeux :

	Trouvé.	Calculé.
Iridium...........	27,96	28,44
Potasse...........	20,63	20,8

L'acétate de plomb produit dans cette solution un précipité floconneux blanc rosé, et la liqueur surnageante, limpide et incolore, ne contient pas d'iridium.

Deuxième bromure double d'iridium et de phosphore $Ir^2Br^3, 2PBr^3$.

Le bromure double précédent $Ir^2P^3Br^{12}$ se dissout facilement dans le tribromure de phosphore. Lorsqu'on le chauffe en tube scellé, à 300°, avec ce dissolvant, on obtient par refroidissement des cristaux noirs à reflets rouges d'un tout autre aspect; leur composition n'est plus la même, ils ont perdu un équivalent de tribromure de phosphore pour donner naissance à un second bromure double d'iridium et de phosphore $Ir^2Br^3, 2PBr^3$.

On conçoit, d'après ce qui précède, que, dans la préparation du bromure double $Ir^2P^3Br^{12}$, on doive éviter un excès de tribromure de phosphore.

Cette perte d'un équivalent de tribromure de phosphore ne peut s'expliquer que par l'action de la haute température à laquelle le bromure double a été soumis, ou par l'action réductrice du tribromure de phosphore, signalée par M. Lindet, à l'occasion de ses recherches sur les bromures doubles d'or et de phosphore, et reconnue comme supérieure à celle du trichlorure.

C'est à cette propriété du tribromure de phosphore qu'on doit attribuer aussi l'échec qu'on subit lorsqu'on cherche à préparer le bromure double qui correspondrait au chlorure double initial $Ir^2P^3Cl^{15}$.

En effet, on ne peut employer l'oxybromure de phosphore comme dissolvant, puisqu'il est solide à la température ordinaire. Si on le remplace par de l'oxychlorure et qu'on chauffe ce composé en tube scellé avec un mélange de bioxyde d'iridium hydraté et de pentabromure de phosphore, on n'obtient que des bromures doubles infé-rieurs.

Le chlorure double $Ir^2P^3Cl^{15}$, chauffé en tube scellé à 300° avec du tribromure de phosphore, ne fournit qu'un mélange de chlorure double $Ir^2P^3Cl^{12}$, de bromure double $Ir^2P^3Br^{12}$ et de chlorobromure de phosphore.

Enfin lorsqu'on chauffe en tube scellé vers 250° le bromure double $Ir^2P^3Br^{12}$ avec du brome, on n'obtient que des cristaux du second bromure double $Ir^2Br^3, 2PBr^3$, mélangés de pentabromure de phosphore.

Dans les analyses suivantes, le premier échantillon a été préparé par l'action du tribromure de phosphore à 300°, et le second par celle du brome à 200°, sur le bromure double $Ir^2P^3Br^{12}$.

	I.	II.	Calculé.
Iridium........	20,09	20,00	19,81
Brome.........	73,19	73,44	73,83
Phosphore.....	6,33	6,52	6,35
	99,61	99,96	99,99

Ce bromure double est aussi résistant à l'action de l'eau que son correspondant chloré.

Chlorobromure double d'iridium et de phosphore
$IrBr^2, PCl^3$.

Si l'on chauffe en tube scellé pendant douze heures à 275° un mélange de bromure double $Ir^2P^3Br^{12}$, de pentabromure de phosphore et de trichlorure de phosphore, on obtient un corps cristallisé, noir, à reflets verdâtres. Séchés dans un courant d'air sec, ces cristaux ont pour composition $IrPCl^3Br^2$, comme le montre l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Iridium	24,05	24,5
Chlore	27,00	27,02
Brome	40,64	40,5
Phosphore..........	7,93	7,8
	99,62	99,82

La formule peut se développer de la façon suivante : $IrBr^2, PCl^3$, rappelant ainsi le chlorure double obtenu par l'action de la chaleur sur le chlorure initial $Ir^2P^3Cl^{15}$, c'est-à-dire $IrCl^2, PCl^3$.

Ce sont les deux seules combinaisons doubles qui, jusqu'ici, contiennent l'iridium à l'état de bioxyde. Nous verrons plus loin un oxybromure obtenu aussi à une température relativement élevée, dans lequel nous retrouverons encore le bibromure.

Vu le peu de stabilité du bibromure d'iridium, on ne peut expliquer sa formation dans ce cas que grâce à l'influence de la pression.

III. — Essais pour obtenir des combinaisons entre le chlorure d'iridium et les chlorures de soufre, antimoine, etc.

J'ai voulu répéter les précédentes expériences avec les chlorures d'autres métalloïdes tels que soufre, arsenic,

antimoine, etc. Mais, quoiqu'il y ait eu, dans tous les cas, attaque du bioxyde d'iridium hydraté, je n'ai jamais pu obtenir un produit cristallisé nettement défini.

Le protochlorure jaune de soufre chauffé à 300° en tube scellé avec de l'hydrate de bioxyde d'iridium réagit sur lui, ainsi que le prouve le violent dégagement d'acide chlorhydrique qui se produit lorsqu'on ouvre le tube; mais on n'obtient qu'un produit brun, amorphe, non défini.

Attribuant cet insuccès au degré insuffisant de chloruration du protochlorure de soufre, j'ai répété l'expérience en me servant du chlorure rouge de soufre, saturé de chlore à refus; mais le résultat est le même. J'ai tenu néanmoins à analyser ces produits; leur composition varie tellement à chaque opération que j'ai dû renoncer à établir une formule; c'est du reste là le caractère des mélanges. Je ne citerai qu'une seule de ces analyses, afin de donner une idée de ce qu'on obtient et signaler la perte de 1,5 pour 100 à 2,5 pour 100 qu'on remarque toujours sur le poids total. Cette perte doit être attribuée à la présence de l'oxygène dans ces composés, ainsi que nous le verrons plus loin.

Iridium....	52,14	d'où l'on déduit	Ir = 1,
Chlore.....	32,26		Cl = 1,6798,
Soufre.....	14,06		S = 1,6273.
Perte...	1,54		

Pour le bromure de soufre, on peut opérer en présence d'un excès de brome aussi considérable qu'on le désire, néanmoins on ne peut arriver à un résultat meilleur qu'avec le chlorure. Vu au microscope, le produit ainsi obtenu apparaît comme un mélange de petits cristaux, identiques à ceux que nous verrons plus loin (oxybromure d'iridium), de grains jaune clair (soufre) et d'une autre matière brune amorphe.

Avec le pentachlorure d'antimoine seul ou en présence du trichlorure, pour nous rapprocher le plus possible des conditions qui donnent si aisément les chlorures doubles, on n'obtient qu'une bouillie brune amorphe, analogue aux précédentes.

Tous ces insuccès proviennent probablement de l'action de l'eau de l'hydrate de bioxyde d'iridium sur les chlorures employés. Dans le cas des chlorures de phosphore, cette eau agissait lentement, au fur et à mesure de la décomposition de l'hydrate, transformait peu à peu le pentachlorure en oxychlorure et acide chlorhydrique et disparaissait ainsi totalement, ne laissant comme trace de son passage qu'un peu d'un bon dissolvant du chlorure double qui allait se former; tandis que, dans les expériences qui précèdent, loin de produire un bon dissolvant, cette réaction donne des produits d'oxydation solides, mélange d'oxydes et d'oxychlorures, qui souillent la combinaison iridiée et réagissent même sur elle.

Oxybromure d'iridium

$Ir^3Br^4O^2$.

Pour mettre en évidence cette influence de l'eau, on peut faire l'expérience suivante :

On chauffe à 300° un tube scellé contenant du bioxyde d'iridium hydraté avec deux ou trois fois son volume de brome. On le retire du bain d'air au bout de vingt-quatre heures et on le place debout. On voit une petite quantité d'eau qui surnage le brome, et au fond du tube on trouve des aiguilles microscopiques noires. Ces cristaux retiennent mécaniquement du brome et l'on ne peut se contenter de les sécher dans un courant d'air sec. Il faut les laver une ou deux fois sur le filtre avec du sulfure de carbone, puis les sécher. On peut les reprendre alors par l'eau sans les décomposer : la liqueur reste incolore et ils conservent leur aspect; tandis que si on ne les avait pas préalablement

purifiés, le brome retenu aurait coloré l'eau en rouge et fait croire à une décomposition. Réduits dans un courant d'hydrogène, ils donnent de l'acide bromhydrique et de l'eau qui suinte sur les parois du tube.

C'est un oxybromure répondant à la formule

$$2\,IrBr^2, IrO^2.$$

	I.	II.	Calculé.
Iridium....	46,55	46,47	46,31
Brome.....	»	50,84	51,13
Oxygène...	»	2,69	2,55

Il est vraisemblable qu'il se forme des composés du même genre dans les essais précédents. Ce sont eux qui entraveront toujours la préparation des produits tels que ceux que nous cherchions à obtenir, tant qu'on emploiera la méthode qui a fourni les chlorures et bromures doubles.

CONCLUSION.

En résumé, la méthode que j'ai employée permet de préparer aisément les chlorures doubles d'iridium et de phosphore, quelques chlorures triples et les bromures doubles d'iridium et de phosphore. Les essais pour obtenir d'autres composés doubles n'ont fourni qu'un oxybromure d'iridium

$$2\,IrBr^2, IrO^2$$

correspondant au bioxyde IrO^2.

Les chlorures doubles d'iridium et de phosphore sont au nombre de quatre :

1° $Ir^2P^3Cl^{15} = 2\,Ir^2Cl^3, 3\,PCl^3, 3\,PCl^5$,
2° $Ir^2P^3Cl^{12} = Ir^2Cl^3, 3\,PCl^3$,
3° $Ir^2P^2Cl^9 = Ir^2Cl^3, 2\,PCl^3$,
4° $IrPCl^5 = IrCl^2, PCl^3$.

C'est avec le premier qu'on prépare les suivants; au

moyen de dissolvants, on obtient $Ir^2P^3Cl^{12}$ et $Ir^2P^2Cl^9$, tandis que, par l'action de la chaleur, on a $Ir^2P^3Cl^{12}$ et $IrPCl^5$. Dans l'un et l'autre cas, c'est une décomposition ménagée du chlorure initial.

On reconnaît là la tendance caractéristique que possède l'iridium à former des sels doubles compliqués plus faciles à obtenir et de forme plus nette que les sels simples.

On retrouve cette particularité de l'iridium dans les chlorures triples, tous bien cristallisés :

1° $2[Ir^2P^3Cl^{15}]\,5AsCl^3$,
2° $Ir^2Cl^3, 2PCl^3, 2AsCl^3$,
3° $Ir^2Cl^3, 2PCl^3, 4SCl$.

Les bromures doubles ont été obtenus par les mêmes procédés que les chlorures et jouissent de propriétés analogues :

1° $Ir^2P^3Br^{12} = Ir^2Br^3, 3PBr^3$,
2° $Ir^2P^2Br^9 = Ir^2Br^3, 2PBr^3$.

Le bromure double qui correspondrait au chlorure initial n'a pu être isolé, pas plus que celui correspondant au quatrième chlorure double ; mais à la place de celui-ci nous avons le chlorobromure

$$IrBr^2, PCl^3,$$

qui montre que ces échecs sont dus à la propriété réductrice du bromure de phosphore.

Tous ces composés sont solubles dans l'eau avec dégagement d'acide chlorhydrique et forment des acides correspondants, analogues aux acides phosphoplatiniques de MM. Schützenberger et Fontaine.

COMBINAISON DES ALDÉHYDES AVEC L'ACIDE PHOSPHOREUX;

PAR M. J. VILLE.

INTRODUCTION.

Les acides, en agissant sur les aldéhydes, fournissent des composés que l'on peut classer en plusieurs groupes :

1° Des produits de condensation par simple polymérisation sans changement de fonction (*métaldéhydes* et *paraldéhydes*), ou avec changement de fonction (*aldol*).

2° Des combinaisons par élimination d'eau. Parmi ces composés, les uns peuvent être considérés comme les éthers des hydrates d'aldéhydes, c'est-à-dire de glycols instables dans lesquels les deux oxhydryles alcooliques seraient fixés sur un même atome de carbone (exemples : *aldéhyde diacétique* ou *diacétine éthylidénique, aldéhyde benzoïque diacétique* ou *diacétine benzylénique*).

Dans ce deuxième groupe viennent également se placer les acides aromatiques non saturés obtenus par le procédé général de synthèse signalé par M. Perkin, ainsi que les acides lactoniques, que M. R. Fittig a récemment obtenus par la condensation des aldéhydes avec les acides bibasiques (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 255, p. 1 et 257; *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. IV, p. 37).

3° Des produits d'addition par *union directe* de l'acide avec l'aldéhyde : tels sont le *chlorhydrate d'aldéhyde* (Hanriot), le *cyanhydrate d'aldéhyde* (Max. Simpson et A. Gautier), le *nitrile glycolique* [L. Henry [1]].

---

[1] Ce corps, récemment obtenu par M. L. Henry (*Comptes rendus*, t. CX, p. 759), a permis à l'auteur de réaliser la synthèse directe de l'acide glycolique.

4° Des produits d'addition résultant de l'union, par *voie indirecte,* des éléments de l'acide et de l'aldéhyde. Ce groupe comprend des corps à fonctions mixtes, des acides alcools

	CH^3	C^6H^5	$C^6H^4-C^3H^7$
$CH^2.OH$	$\vert$ $CH.OH$	$\vert$ $CH.OH$	$\vert$ $CH.OH$
$\vert$ $CO.OH$	$\vert$ $CO.OH$	$\vert$ $CO.OH$	$\vert$ $CO.OH$
Acide glycolique.	Acide lactique ou méthylglycolique.	Acide phényl-glycolique.	Acide phénylpropylglycolique.

Mais ces dérivés acides sont tous obtenus indirectement par l'action combinée de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique sur les aldéhydes (formique, acétique, benzoïque, cuminique). C'est ainsi que l'acide formique se trouve uni par voie indirecte à ces aldéhydes; le groupe $H-\overset{|}{C}=O$, caractéristique de la fonction aldéhyde, est transformé en groupe $H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$, caractéristique de la fonction alcool secondaire, par l'atome d'hydrogène non oxhydrylique de l'acide formique.

Il était intéressant de rechercher s'il ne serait pas possible d'obtenir, par *voie directe,* des composés de constitution analogue, en faisant agir sur les aldéhydes les acides minéraux, tels que l'acide hypophosphoreux, l'acide phosphoreux, etc., qui renferment de l'hydrogène non oxhydrylique.

C'est ainsi que j'ai été conduit à étudier l'action de l'acide hypophosphoreux sur les aldéhydes, étude qui m'a permis d'obtenir, par union directe des éléments de cet acide et des aldéhydes, deux nouvelles classes d'acides-alcools (¹).

(¹) Dans plusieurs Notes, publiées dans les *Comptes rendus de l'Académie* et destinées à prendre date, j'ai désigné ces composés sous les noms d'*acides dioxyphosphiniques* et d'*acides oxyphosphineux.* J'ai

I

ACTION DE L'ACIDE HYPOPHOSPHOREUX SUR L'ALDÉHYDE BENZOIQUE.

En faisant digérer à chaud de l'aldéhyde benzoïque avec de l'acide hypophosphoreux, j'ai observé la formation d'un produit acide nettement cristallisé, contenant du phosphore, décomposant les carbonates et donnant avec les bases des sels bien définis [1]. L'analyse de ce corps répond à la composition d'un produit d'addition, par union directe de 1 molécule d'acide hypophosphoreux et 2 molécules d'aldéhyde benzoïque.

C'est un acide trivalent et monobasique. La fonction acide et la double fonction alcoolique ont été mises en évidence à l'aide du sel d'argent et de l'éther diacétyléthylique obtenus avec ce composé.

C'était là le premier terme d'une nouvelle classe d'acides-alcools. Je lui ai donné le nom d'*acide dioxybenzylhypophosphoreux*, sa constitution étant exprimée par la formule

$$\begin{array}{l} C^6H^5-CH.OH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad PO.OH. \\ \qquad\quad | \\ C^6H^5-CH.OH \end{array}$$

Dans les eaux mères de ce produit cristallisé, j'ai constaté l'existence d'un nouvel acide, contenant également

---

reconnu, depuis, que ces noms étaient bien différents pour s'appliquer à deux classes de corps qui, tout en ayant des propriétés distinctes, dérivent d'un même acide, l'acide hypophosphoreux.

Les nouvelles dénominations, appliquées aux composés qui font l'objet de ce travail, expriment exactement les fonctions de ces corps; elles offrent en même temps l'avantage de rappeler leur origine commune [*voir* note (1), p. 70].

(1) *Comptes rendus*, t. CVII, p. 659 (Acide dioxybenzylphosphinique).

du phosphore et dont l'analyse répond à la composition d'un corps formé par l'union des éléments de 1 molécule d'acide hypophosphoreux et de 1 molécule d'aldéhyde.

J'ai mis en évidence la nature diatomique et monobasique de cet acide par la formation de sels bien définis et du dérivé acétylé. Ce corps appartient à une nouvelle classe d'acides-alcools, non isolés également jusqu'ici. Sa constitution, exprimée par la formule

$$\begin{array}{l} C^6H^5-CH.OH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad PO.OH, \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad H \end{array}$$

justifie le nom d'*acide oxybenzylhypophosphoreux* sous lequel je l'ai désigné ([1]).

De nombreux essais, effectués en faisant varier les quantités relatives d'aldéhyde benzoïque et d'acide hypophosphoreux, m'ont permis d'observer que les proportions obtenues de ces deux composés dépendent des proportions des corps mis en expérience. La quantité d'acide oxybenzylhypophosphoreux augmente avec la proportion d'acide hypophosphoreux réagissante. Le rendement en acide dioxybenzylhypophosphoreux devient au contraire plus élevé à mesure que l'on opère avec une proportion plus grande d'aldéhyde. Ces observations m'ont ainsi indiqué les conditions expérimentales les plus favorables pour la préparation de ces deux composés.

([1]) *Comptes rendus*, t. CX, p. 348 (Acide oxybenzylphosphineux).

a. Acide dioxybenzylhypophosphoreux

$$\begin{array}{l} C^6H^5-CH.OH \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad PO.OH. \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ C^6H^5-CH.OH \end{array}$$

Les proportions qui doivent théoriquement concourir à la préparation de ce composé sont celles de 2 molécules d'aldéhyde benzoïque pour 1 molécule d'acide hypophosphoreux. Pour assurer la transformation complète de l'aldéhyde benzoïque, j'ai reconnu qu'il était nécessaire d'employer un léger excès de cet acide. Il est toutefois essentiel d'éviter l'emploi d'un trop grand excès d'acide hypophosphoreux, car le rendement en acide dioxybenzylhypophosphoreux diminue en raison de cet excès.

J'ai préparé ce composé en faisant digérer à chaud, pendant plusieurs heures, de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide hypophosphoreux dans les proportions de $1^{mol},5$ environ d'acide pour 2 molécules d'aldéhyde.

Dans un ballon de 250^{cc} de capacité, on introduit 20^{gr} d'aldéhyde benzoïque et $9^{gr},3$ d'acide hypophosphoreux (25^{cc} d'acide en solution sirupeuse à 369^{gr} pour 1000^{cc}). On chauffe au bain-marie à 90°-95°, après avoir rempli le ballon de gaz carbonique (1).

Les deux liquides, d'abord séparés en deux couches bien nettes, se mêlent peu à peu d'une manière intime et donnent une liqueur homogène, légèrement colorée en jaune. Après un certain temps, commencent à paraître des ai-

---

(1) A cet effet, le ballon est fermé par un bouchon donnant passage à deux tubes à robinet en verre, qui communiquent l'un avec un appareil à gaz carbonique, l'autre avec un tube plongeant dans l'eau. Les deux robinets peuvent être remplacés par des pinces fixées aux tubes de caoutchouc. Cette disposition permet, à volonté, de faire passer un courant de gaz carbonique dans le ballon, d'assurer la présence de ce gaz pendant tout le temps de l'opération et d'opérer en vase clos en évitant une trop forte pression.

guilles cristallines, très déliées, qui peu à peu envahissent toute la masse du liquide. L'opération est terminée quand on n'observe plus de gouttelettes huileuses le long des parois supérieures du ballon; elle demande de sept à huit heures. On entraîne par un courant de gaz carbonique les traces d'aldéhyde libre. Le ballon est séparé et rempli d'eau distillée, en agitant continuellement pour mieux détacher le produit cristallisé et empêcher qu'il ne se prenne en masse. Après refroidissement, on jette sur un filtre et on lave le produit jusqu'à ce que les eaux de lavage ne réduisent plus le sulfate de cuivre et ne donnent plus à chaud de précipité cristallin avec ce sel cuivrique. On obtient ainsi un corps blanc cristallisé en aiguilles ou lamelles radiées.

Pour l'obtenir bien pur, on le dissout dans une solution étendue de potasse et l'on ajoute à la liqueur filtrée un excès d'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité volumineux, très blanc, constitué par des groupes étoilés de fines aiguilles. Le précipité est jeté sur un filtre et lavé à l'eau distillée, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus de précipité blanc avec l'azotate mercureux. Il est préférable de substituer ce réactif à l'azotate d'argent pour reconnaître l'absence de l'acide chlorhydrique et du chlorure alcalin, car les solutions aqueuses très étendues d'acide dioxybenzylhypophosphoreux donnent immédiatement avec l'azotate d'argent un précipité blanc cristallin, tandis qu'avec l'azotate mercureux le précipité formé par ces solutions demande un certain temps pour se produire.

L'acide dioxybenzylhypophosphoreux est très faiblement soluble dans l'eau, peu soluble dans le chloroforme et la benzine; il se dissout plus facilement dans l'alcool et dans l'éther. Son meilleur dissolvant est l'alcool méthylique. Ce corps offre une réaction fortement acide. Il décompose les carbonates et donne avec les bases des sels cristallisés.

Il est sans action réductrice sur le sulfate de cuivre et l'azotate d'argent ammoniacal. Soumis à l'action de la chaleur, il commence à fondre vers 165° en un liquide sirupeux, légèrement jaunâtre qui, par refroidissement, se prend en une masse résinoïde; cette modification est accompagnée de perte d'eau [1]. Si l'on élève la température, il y a mise en liberté d'aldéhyde benzoïque, puis on observe un abondant dégagement d'hydrogène phosphoré et il reste un charbon volumineux.

Une longue ébullition avec une solution de potasse n'altère pas d'une manière sensible l'acide dioxybenzylhypophosphoreux.

Chauffé pendant plusieurs heures, en tube scellé, vers 130°, avec de l'acide sulfurique étendu, ce corps se dédouble en aldéhyde benzoïque et acide hypophosphoreux; ce dernier s'oxyde en partie. L'aldéhyde, qui s'écoule en gouttelettes huileuses le long des parois, peut être recueilli en quantité notable, si l'on recourbe la partie supérieure du tube; on l'a caractérisé par son odeur, par son action réductrice sur le réactif de Tollens avec formation d'un brillant miroir d'argent métallique et par la coloration rouge qu'il communique à la solution alcoolique de rosaniline bisulfitée. Dans le liquide contenu dans le tube on constate la présence d'acide hypophosphoreux, mélangé d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique.

L'acide dioxybenzylhypophosphoreux, distillé avec une solution aqueuse de dichromate de potassium, fournit de l'aldéhyde et de l'acide benzoïque. Porté à l'ébullition avec du bioxyde de manganèse et de l'eau, il donne également de l'aldéhyde benzoïque qui passe avec le liquide distillé.

Les faits qui précèdent montrent que, sous l'influence

---

[1] La constitution de cette résine, que je n'ai pas étudiée, est probablement analogue à celle des produits de condensation que donne l'acide lactique sous l'influence de la chaleur.

des agents d'oxydation modérée, l'acide dioxybenzylhypophosphoreux se décompose avec mise en liberté d'aldéhyde benzoïque.

Analyse.

I.	Matière	0,194 gr
	Acide carbonique	0,4265
	Eau	0,103
II.	Matière	0,201
	Acide carbonique	0,443
	Eau	0,105
III.	Matière	0,320
	Pyrophosphate de magnésium	0,131
IV.	Matière	0,2315
	Pyrophosphate de magnésium	0,092

ou, en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour $(C^6H^5\text{-}CH.OH)^2PO.OH$.
C....	59,95	60,11	»	»	60,43
H....	5,90	5,77	»	»	5,40
Ph...	»	»	11,43	11,09	11,15
O....	»	»	»	»	23,02

Sel d'argent $(C^6H^5\text{-}CH.OH)^2PO.OAg$. — La solution aqueuse d'acide dioxybenzylhypophosphoreux, solution très étendue à cause de la faible solubilité de cet acide dans l'eau, traitée par une solution d'azotate d'argent, donne un précipité blanc cristallin formé de prismes microscopiques.

Pour préparer plus commodément et en plus grande quantité ce sel d'argent, on précipite, par l'azotate d'argent, la solution potassique de l'acide dioxybenzylhypophosphoreux, légèrement acidulée par l'acide azotique. Il est avantageux, pour obtenir un composé bien pur, d'éviter l'emploi d'un excès d'azotate d'argent. Si l'on opère en solution concentrée, le précipité est confusément cristallisé; en opérant, au contraire, en solution

étendue, on obtient un produit qui, observé au microscope, se présente en prismes transparents, la plupart disposés en croix ou groupés en étoiles. Le précipité, recueilli sur un filtre, est lavé, essoré sur des plaques poreuses et finalement placé sous une cloche rodée au-dessus de l'acide sulfurique. Ces différentes opérations doivent être faites à l'abri de la lumière, ou du moins à l'abri d'une lumière trop vive.

Ce sel est anhydre; il a donné les nombres suivants à l'analyse :

		gr
I.	Matière	0,264
	Chlorure d'argent	0,098
	Pyrophosphate de magnésium	0,078
II.	Matière	0,163
	Chlorure d'argent	0,060
	Pyrophosphate de magnésium	0,047

ou, en centièmes,

	I.	II.	Théorie.
Ag	27,94	27,70	28,05
Ph	8,25	8,05	8,05

Ce sel d'argent est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme; insoluble dans l'acide azotique, il se dissout très facilement dans l'ammoniaque. Il noircit à la lumière.

Ce corps se décompose par la chaleur; on observe un dégagement d'aldéhyde et d'hydrogène phosphoré; en même temps, le corps entre en fusion et donne un charbon volumineux de combustion difficile. Le résidu de cette décomposition est constitué par de l'argent métallique et du métaphosphate d'argent qui se présente sous la forme d'un enduit vitreux, transparent, fusible, incolore à l'état de fusion, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique. Traité par l'eau bouillante, cet enduit vitreux se transforme rapidement en orthophosphate, lequel, pour la

plus grande partie, est dissous par l'acide phosphorique qui se forme en même temps dans l'hydratation du métaphosphate. Le phosphate jaune triargentique apparaît très nettement quand on neutralise la liqueur.

Sel de potassium $(C^6H^5-CH.OH)^2PO,OK, 4H^2O$. — S'obtient en saturant l'acide dioxybenzylhypophosphoreux par une solution étendue de potasse. La liqueur, concentrée par évaporation au bain-marie, donne, par le refroidissement, des cristaux prismatiques solubles dans l'eau et dans l'alcool. La solution alcoolique, évaporée dans le vide, laisse déposer des prismes brillants. Ce sel est hydraté, il s'effleurit à l'air sec; chauffé à 100°, il perd rapidement son eau de cristallisation.

L'analyse du sel anhydre a donné les résultats suivants :

		gr
I.	Matière........................	0,2385
	Pyrophosphate de magnésium..	0,0845
II.	Matière........................	0,5845
	Chloroplatinate de potassium ..	0,440

ou, en centièmes,

	I.	II.	Théorie.
K...........	»	12,01	12,34
Ph..........	9,89	»	9,81

Pour doser l'eau de cristallisation, ce sel de potassium étant très efflorescent, j'ai séparé des eaux mères, par le filtre, les cristaux obtenus par le refroidissement de la solution aqueuse concentrée à chaud. Ces cristaux, bien essorés par compression entre des feuilles de papier buvard, ont donné, par déshydratation complète à 100°-105° :

Matière........................	2gr,139
Perte en eau....................	0gr,390

ou, en centièmes,

18,23.

(La théorie indique une perte en eau de 18,56 pour 100, pour le sel de potassium à $4H^2O$.)

Ce sel de potassium est décomposé par la chaleur avec dégagement d'aldéhyde benzoïque, d'hydrogène phosphoré et formation d'un résidu fusible constitué par un mélange de pyrophosphate et de métaphosphate de potassium. Ce résidu est partiellement soluble dans l'eau; la solution offre une réaction légèrement alcaline, elle donne un précipité blanc avec l'azotate d'argent et précipite le sulfate de magnésium ammoniacal (pyrophosphate). Le résidu, épuisé par l'eau, est dissous par l'acide azotique étendu. Cette solution, après neutralisation, donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc insoluble dans l'acide acétique, soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque (métaphosphate).

Sel de baryum $[(C^6H^5\text{-}CH.OH)^2PO.O]^2Ba, 7H^2O$. — On sature par de l'eau de baryte l'acide dioxybenzylhypophosphoreux dilué dans de l'eau distillée. La solution aqueuse concentrée par évaporation au bain-marie donne des croûtes cristallines de forme peu définie. Ce sel s'effleurit par simple exposition à l'air. Séparé des eaux mères et bien desséché par compression entre des feuilles de papier buvard, il perd rapidement son eau de cristallisation à 100°-105° :

Matière	$2^{gr},369$
Perte en eau	$0^{gr},3595$

ou, en centièmes,

15,18.

Le sel de baryum à $7H^2O$ renferme théoriquement 15,42 d'eau pour 100.

Le sel anhydre a donné les nombres suivants à l'analyse :

	gr
Matière	0,2425
Sulfate de baryum	0,080
Pyrophosphate de magnésium	0,0785

ou, en centièmes,

		Théorie.
Ba	19,39	19,83
Ph	9,04	8,97.

Le sel de baryum hydraté est très soluble dans l'eau et dans l'alcool; le sel anhydre, au contraire, est difficilement soluble dans ces dissolvants.

$[(C^6H^5\text{-}CH.OH)^2PO.O]^2Ba, 6H^2O$. — La solution alcoolique, abandonnée à l'évaporation spontanée sous une cloche rodée en présence de l'acide sulfurique, donne un produit cristallisé en prismes clinorhombiques. Ces cristaux renferment 6 molécules d'eau de cristallisation, qu'ils perdent quand on les chauffe à 105° :

Matière	0gr,392
Perte en eau	0gr,191

ou, en centièmes,

13,72.

Le sel de baryum à $6H^2O$ renferme, en centièmes, 13,52 d'eau.

Sel mercureux $[(C^6H^5\text{-}CH.OH)^2PO.O]^2Hg^2$. — Quand, à une solution aqueuse d'acide dioxybenzylhypophosphoreux, solution très étendue à cause de la faible solubilité de cet acide dans l'eau, on ajoute du nitrate mercureux, on observe après un certain temps la formation de petites masses sphériques constituées par de fines aiguilles.

Pour obtenir ce sel mercureux, on précipite par l'azotate mercureux une solution aqueuse de dioxybenzylhypophosphite de potassium. Si l'on opère en solution concentrée, on obtient un précipité amorphe qui prend assez rapidement la forme cristalline. Pour avoir un beau produit, il faut employer une solution de sel de potassium assez étendue pour que l'addition de l'azotate mercureux

ne donne pas immédiatement de précipité. Dans ce cas, après un certain temps, apparaissent de petites masses sphériques de fines aiguilles, qui augmentent rapidement

Ce sel mercureux ne renferme pas d'eau de cristallisation. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Il devient noir au contact de l'ammoniaque et jaune verdâtre au contact de l'iodure de potassium.

		gr
I.	Matière	0,433
	Sulfure de mercure	0,2105
	Pyrophosphate de magnésium	0,102
II.	Matière	0,223
	Sulfure de mercure	0,108
	Pyrophosphate de magnésium	0,053

ou, en centièmes,

	I.	II.	Théorie.
Hg	41,91	41,75	41,93
Ph	6,58	6,64	6,49

Éther éthylique $(C^6H^5\text{-}CH.OH)^2PO.OC^2H^5$. — Ce corps s'obtient en faisant digérer au bain-marie, pendant plusieurs heures, dans un appareil à reflux, du dioxybenzylhypophosphite d'argent avec un excès d'iodure d'éthyle. On sépare par distillation l'excès d'iodure d'éthyle et l'on épuise le résidu par l'alcool concentré. La solution alcoolique laisse par évaporation un corps cristallisé. On le pulvérise très finement et on le traite par une solution étendue de carbonate de sodium. Après contact suffisant, on jette sur un filtre et on lave jusqu'à réaction neutre des eaux de lavage. Le résidu est dissous dans l'alcool, et la solution alcoolique, placée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, abandonne des prismes brillants en groupes radiés.

L'analyse a donné les nombres suivants :

		gr
I.	Matière	0,211
	Acide carbonique	0,481
	Eau	0,123
II.	Matière	0,2455
	Acide carbonique	0,563
	Eau	0,144
III.	Matière	0,151
	Pyrophosphate de magnésium	0,054
IV.	Matière	0,225
	Pyrophosphate de magnésium	0,0825

ou, en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
C	62,16	62,54	»	»	62,75
H	6,48	6,52	»	»	6,21
Ph	»	»	9,99	10,24	10,13
O	»	»	»	»	20,91

Ce corps est presque insoluble dans l'eau, il est peu soluble dans l'éther ordinaire et le chloroforme, mais se dissout facilement dans l'alcool concentré.

La potasse le saponifie à froid; la saponification demande un certain temps. On introduit le corps dans un tube d'essai ou dans un petit ballon avec une solution aqueuse de potasse, en agitant de temps à autre; le corps se dissout lentement. Après dissolution complète, la liqueur, additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique, laisse déposer des groupes cristallisés d'acide dioxybenzylhypophosphoreux, qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave pour enlever le chlorure alcalin et l'excès d'acide chlorhydrique. Ces cristaux ont une réaction acide; leur solution potassique, acidulée par l'acide azotique, donne par l'azotate d'argent un précipité cristallin de dioxybenzylhypophosphite d'argent.

A chaud, la réaction est plus complexe; le corps est décomposé avec production d'aldéhyde benzoïque et d'acide phosphorique. L'aldéhyde mis en liberté sous forme de

gouttelettes huileuses se réunit à la surface du liquide; dans ce liquide, on constate la présence de phosphate.

Si l'on opère avec de la potasse alcoolique, à chaud, on observe que l'odeur caractéristique de l'aldéhyde benzoïque est remplacée par une odeur agréable de géranium, très accusée, rappelant celle du diéthylate de benzylène et due probablement à la formation de cet acétal, produit par la combinaison de l'aldéhyde benzoïque avec l'alcool.

A froid, la potasse alcoolique dissout rapidement ce corps; si l'on évapore l'alcool dans le vide, le produit, repris par l'eau et additionné d'un excès d'acide chlorhydrique, donne un précipité cristallisé d'acide dioxybenzylhypophosphoreux. On constate également l'odeur de géranium, mais bien moins accusée que lorsqu'on opère à chaud.

Éther diacétyléthylique

$$(C^6H^5-CH.OC^2H^3O)^2PO.OC^2H^5.$$

On fait digérer au bain-marie, dans un appareil à reflux, l'éther éthylique précédent avec un excès de chlorure d'acétyle. La réaction commence d'une manière très nette, à 20° environ; elle devient très vive vers 30°, en donnant un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. La dissolution de l'éther éthylique se fait assez rapidement; on continue à chauffer pendant quelque temps à la température d'ébullition du chlorure d'acétyle. Après avoir renversé la disposition du réfrigérant, on chasse l'excès de chlorure d'acétyle en chauffant progressivement jusqu'à 100° dans un courant de gaz carbonique sec.

J'ai ainsi obtenu un liquide sirupeux se prenant par le refroidissement en une masse visqueuse très épaisse qui, au contact de l'éther ordinaire, se transforme en un corps cristallisé, constitué par des houppes de fines aiguilles. Ce produit, finement pulvérisé, est traité et lavé par une solution étendue de carbonate de sodium. On épuise par l'é-

ther qui, par évaporation spontanée, abandonne le corps à l'état cristallisé.

Analyse.

I.	Matière	0,222 gr
	Acide carbonique	0,499
	Eau	0,1225
II.	Matière	0,2585
	Acide carbonique	0,580
	Eau	0,1395
III.	Matière	0,149
	Pyrophosphate de magnésium	0,044
IV.	Matière	0,2125
	Pyrophosphate de magnésium	0,062

ou, en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
C......	61,30	61,19	»	»	61,54
H......	6,13	6,00	»	»	5,90
Ph.....	»	»	8,25	8,15	7,95
O......	»	»	»	»	24,61

Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther ordinaire. Il commence à fondre vers 100° en un liquide épais, légèrement coloré en jaune; par le refroidissement, ce liquide se prend en une masse solide vitreuse qui, au contact de l'éther ordinaire, reprend assez rapidement l'état cristallisé.

La potasse le saponifie lentement à froid; le produit saponifié, traité par un excès d'acide chlorhydrique, abandonne de l'acide dioxybenzylhypophosphoreux cristallisé. La liqueur filtrée renferme de l'acide acétique; après neutralisation par l'ammoniaque, elle donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge passant au jaune clair par addition d'acide chlorhydrique.

Si l'on opère à chaud, le corps est décomposé avec mise en liberté d'aldéhyde benzoïque; on constate dans la liqueur la présence de phosphate et d'acétate alcalin.

Avec la potasse alcoolique, la saponification est plus rapide; mais on observe, comme pour le dérivé éthylique, l'odeur agréable de géranium, due sans doute à la formation de diéthylate de benzylène : cette odeur devient très nette quand on opère à chaud.

J'ai fait remarquer que, dans la préparation de l'acide dioxybenzylhypophosphoreux, il faut éviter l'emploi d'un trop grand excès d'acide hypophosphoreux. J'ai constaté, en effet, que le rendement en acide dioxyhypophosphoreux diminue en raison de cet excès et que la quantité d'acide oxyhypophosphoreux formée augmente. C'est ainsi qu'en faisant réagir l'aldéhyde benzoïque et l'acide hypophosphoreux molécule à molécule, l'acide dioxybenzylhypophosphoreux se forme en quantité assez faible pour n'apparaître à l'état cristallisé qu'après refroidissement. Si l'on opère avec un plus grand excès d'acide hypophosphoreux (3 molécules d'acide pour 1 molécule d'aldéhyde), on n'observe plus trace de composé cristallisé, même après refroidissement et par addition d'eau. Ces dernières conditions expérimentales ne donnant plus d'acide dioxybenzylhypophosphoreux sont celles que j'ai choisies comme étant les plus favorables pour la préparation de l'acide oxybenzylhypophosphoreux.

b. Acide oxybenzylhypophosphoreux

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH.OH \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad PO.OH. \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad H \end{array}$$

Dans un appareil disposé comme celui déjà décrit pour la préparation de l'acide dioxybenzylhypophosphoreux, j'ai fait digérer au bain-marie, de 90° à 95°, dans une atmosphère de gaz carbonique, 20^{gr} d'aldéhyde benzoïque avec 108^{cc}

d'acide hypophosphoreux sirupeux à 369^{gr} pour 1000^{cc} (proportions qui correspondent à 3 molécules d'acide hypophosphoreux pour 1 molécule d'aldéhyde).

Les deux liquides, primitivement séparés en deux couches distinctes, se mélangent peu à peu et donnent après environ deux heures une liqueur homogène. La réaction complète exige de sept à huit heures; on n'observe plus, après ce temps, de gouttelettes huileuses contre les parois supérieures du ballon. Après refroidissement, le produit conserve l'état liquide sans présenter aucune trace de corps cristallisé. L'addition d'eau, même en excès, ne donne aucun précipité, ce qui indique l'absence d'acide dioxybenzylhypophosphoreux.

Le liquide étendu de 15 à 20 fois son volume d'eau distillée donne, avec l'acétate neutre de plomb, un abondant précipité blanc, lequel, recueilli, lavé et mis en suspension dans l'eau, est décomposé par l'hydrogène sulfuré. On filtre, on débarrasse par la chaleur le liquide de l'excès d'hydrogène sulfuré et, après concentration du liquide au bain-marie, on le place dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

J'ai ainsi obtenu un sirop épais, de couleur légèrement jaunâtre, dans lequel apparaissent, après un certain temps, quelques foyers cristallins qui s'étendent peu à peu et gagnent toute la masse du sirop.

Pour obtenir un produit très pur, on le dissout dans la plus petite quantité d'eau possible et l'on agite avec de l'éther. La solution éthérée décantée donne, par évaporation dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, un produit cristallisé en fines lamelles. Ce corps est très déliquescent; il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il présente une réaction fortement acide et décompose les carbonates. Sa solution aqueuse attaque le zinc et le fer avec dégagement d'hydrogène.

Quand on le chauffe, il commence à fondre vers 90° en

un liquide sirupeux, limpide, légèrement coloré en jaune. Abandonné au refroidissement, il conserve l'état sirupeux. Après un temps assez long, on observe un commencement de cristallisation qui se propage très lentement, et ce n'est qu'après plusieurs jours que toute la masse a repris l'état cristallisé. A une température plus élevée, vers 140°, il se décompose avec mise en liberté d'aldéhyde benzoïque, qui peut être recueilli sous forme de gouttelettes huileuses. Chauffé plus fortement, ce corps abandonne de l'hydrogène phosphoré; en même temps, il se colore en brun et, par le refroidissement, donne des produits résineux translucides, dont la constitution doit être analogue à celle des produits de condensation que donne l'acide lactique sous l'influence de la chaleur. Si l'on continue à chauffer, il reste un charbon volumineux imprégné d'acide métaphosphorique; ce charbon, lavé à l'eau, donne un liquide à réaction fortement acide, coagulant l'albumine et précipitant l'azotate d'argent et le chlorure de baryum.

L'acide oxybenzylhypophosphoreux n'éprouve pas d'altération sensible par une longue ébullition avec de la potasse. Chauffé en vase clos à 130°-135° avec de l'acide sulfurique étendu, il se décompose avec mise en liberté d'aldéhyde. Il se comporte vis-à-vis des agents d'oxydation modérée comme l'acide dioxybenzylhypophosphoreux.

Ce corps ne réduit pas à chaud le sulfate de cuivre. Chauffé avec du chlorure mercurique, il donne immédiatement un précipité de calomel cristallisé; cette réduction s'observe également à froid, mais elle demande un certain temps pour se produire. Il réduit l'azotate d'argent avec formation d'un précipité noir d'argent métallique, qui apparaît rapidement à chaud et après un certain temps à la température ordinaire. Porté à l'ébullition avec un excès d'acide sulfureux, il donne un dépôt de soufre.

Ces propriétés réductrices sont identiques à celles de l'acide phosphoreux.

Analyse.

I.	Matière	gr 0,2335
	Acide carbonique	0,4175
	Eau	0,124
II.	Matière	0,242
	Acide carbonique	0,430
	Eau	0,127
III.	Matière	0,193
	Pyrophosphate de magnésium	0,1225
IV.	Matière	0,317
	Pyrophosphate de magnésium	0,204

ou, en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
C	48,76	48,45	»	»	48,84
H	5,90	5,83	»	»	5,23
Ph	»	»	17,73	17,97	18,02
O	»	»	»	»	27,91

Sel de baryum $[(C^6H^5\text{-}CH.OH)H.PO.O]^2Ba, \frac{1}{2}H^2O$. — Obtenu en saturant par de l'eau de baryte une solution aqueuse d'acide oxybenzylhypophosphoreux. La liqueur, abandonnée à l'évaporation sous une cloche rodée au-dessus de l'acide sulfurique, donne par concentration de petits mamelons constitués par des lamelles microscopiques.

Si l'on sature par de l'eau de baryte une solution alcoolique d'acide oxybenzylhypophosphoreux, on obtient un précipité cristallisé, formé de fines aiguilles microscopiques.

Ces aiguilles sont anhydres. Le produit cristallisé en lamelles obtenu par concentration de la solution aqueuse renferme une demi-molécule d'eau de cristallisation, qu'il perd quand on le chauffe vers 105° :

Matière	2gr,868
Perte en eau	0gr,054

ou, en centièmes,

1,88.

Le sel de baryum à $\frac{1}{2}H^2O$ renferme théoriquement 1,84 d'eau pour 100.

Le sel anhydre a donné à l'analyse :

	gr
Matière	0,240
Sulfate de baryum	0,115
Pyrophosphate de magnésium	0,1115

ou, en centièmes,

	Trouvé.	Théorie.
Ba	28,17	28,60
Ph	12,97	12,94

Dérivé acétylé (*acide benzoxacétylhypophosphoreux*) $(C^6H^5\text{-}CH.OC^2H^3O)H.PO.OH$. — L'acide oxybenzylhypophosphoreux est vivement attaqué par le chlorure d'acétyle, à la température ordinaire, avec un dégagement abondant d'acide chlorhydrique. J'ai opéré avec parties égales de chlorure d'acétyle et d'acide oxybenzylhypophosphoreux. La réaction étant terminée, j'ai chauffé au bain-marie, dans un courant de gaz carbonique sec, pour chasser l'excès de chlorure d'acétyle. On obtient ainsi une masse pâteuse jaunâtre, que l'on dissout dans le chloroforme.

La solution chloroformique, évaporée au bain-marie, donne un produit jaune clair très visqueux, lequel, par le refroidissement, se prend en une masse solide, jaunâtre, d'aspect résineux.

L'analyse de ce corps a donné les nombres suivants :

		gr
I.	Matière	0,219
	Acide carbonique	0,405
	Eau	0,1045
II.	Matière	0,376
	Acide carbonique	0,694
	Eau	0,184

III.	Matière	0,368 gr
	Pyrophosphate de magnésium	0,192
IV.	Matière	0,295
	Pyrophosphate de magnésium	0,150

ou, en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
C	50,43	50,33	»	»	50,47
H	5,30	5,44	»	»	5,14
Ph	»	»	14,57	14,20	14,49
O	»	»	»	»	29,90

Ce corps se dissout facilement dans l'alcool et le chloroforme, il est insoluble dans l'éther et la benzine. L'eau, dans laquelle il est également insoluble, le dédouble à la longue en acide acétique et acide oxybenzylhypophosphoreux. Ce dédoublement est activé par la chaleur; quand on fait bouillir ce corps avec de l'eau dans un petit appareil à distillation, l'acide acétique formé est entraîné par la vapeur d'eau ; le liquide distillé offre une réaction fortement acide et, après neutralisation par l'ammoniaque, il donne avec le chlorure ferrique la réaction des acétates. Cette saponification se fait de même rapidement sous l'influence de la potasse. On porte le dérivé acétique à l'ébullition avec une solution de potasse et l'on distille, après addition d'un excès d'acide sulfurique étendu ; le liquide distillé renferme de l'acide acétique entraîné par la vapeur d'eau.

L'acide benzoxacétylhypophosphoreux, quand on le chauffe, devient pâteux vers 60°; à 130°, il donne un liquide visqueux, limpide, légèrement jaunâtre. Au-dessus de cette température, il se décompose en donnant de l'acide acétique, bientôt mélangé d'aldéhyde benzoïque. Enfin, si l'on chauffe plus fortement, il se dégage de l'hydrogène phosphoré, et l'on observe des phénomènes iden-

tiques à ceux qui accompagnent la décomposition ignée de l'acide oxybenzylhypophosphoreux.

II.

ACTION DE L'ACIDE HYPOPHOSPHOREUX SUR L'ALDÉHYDE ŒNANTHYLIQUE.

De même que pour l'aldéhyde benzoïque, j'ai constaté que l'œnanthol s'unit directement à l'acide hypophosphoreux et donne deux combinaisons cristallisées bien définies.

Dans l'une, la réaction s'établit entre 2 molécules d'œnanthol et 1 molécule d'acide hypophosphoreux, de manière à former, par addition directe des éléments de ces deux corps, un acide trivalent et monobasique, un acide dioxyhypophosphoreux, l'*acide dioxyœnanthylhypophosphoreux,* dont la constitution est exprimée par la formule

$$\begin{array}{l} C^6H^{13}\text{-}CH.OH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad PO.OH. \\ \qquad\quad | \\ C^6H^{13}\text{-}CH.OH \end{array}$$

L'autre combinaison résulte de l'union directe des éléments de l'acide hypophosphoreux et de l'aldéhyde œnanthylique, molécule à molécule. C'est un acide divalent et monobasique, un acide oxyhypophosphoreux, l'*acide oxyœnanthylhypophosphoreux.* Sa constitution répond à la formule

$$\begin{array}{l} C^6H^{13}\text{-}CH.OH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad PO.OH. \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad H \end{array}$$

Les observations que j'ai faites au sujet des meilleures conditions expérimentales à réaliser pour la préparation des dérivés benzyliques s'appliquent également à ces combinaisons œnanthyliques.

c. Acide dioxyœnanthylhypophosphoreux

$$\begin{array}{l} C^6H^{13}\text{-}CH.OH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad PO.OH. \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C^6H^{13}\text{-}CH.OH \end{array}$$

Pour préparer ce dérivé dioxyhypophosphoreux, j'ai fait agir l'acide hypophosphoreux sur l'œnanthol, dans les proportions de 2 molécules d'aldéhyde pour 1 molécule d'acide hypophosphoreux ([1]). Quand on fait digérer ces deux corps au bain-marie, à une température voisine de 95°, on n'observe pas la fusion des deux couches en un liquide homogène. La couche huileuse qui surnage persiste en grande partie, se colore et se transforme peu à peu en une masse de consistance butyreuse nageant dans le liquide aqueux; dans ces conditions, l'aldéhyde se résinifie. Si l'on opère avec de l'alcool, on obtient au contraire un produit nettement cristallisé.

Dans un matras à long col, de 250^{cc} environ, j'ai introduit 30^{gr} d'œnanthol, dissous dans 30^{cc} d'alcool à 90°, et 9^{gr} d'acide hypophosphoreux (25^{cc} d'acide en solution sirupeuse à 369^{gr} pour 1000^{cc}). On chauffe au bain-marie de 90° à 95°, dans une atmosphère de gaz carbonique, en adoptant le même dispositif expérimental que celui décrit pour la préparation de l'acide dioxybenzylhypophosphoreux. La couche supérieure aldéhydique se colore, diminue peu à peu pour disparaître complètement : on obtient ainsi, après six ou sept heures, un liquide limpide, homogène, légèrement coloré en jaune. On chauffe pendant quarante-huit heures. Par refroidissement, il se forme un produit cristallisé en lames larges et très minces, groupées en faisceaux. Pour assurer la séparation aussi complète que possible de ce corps, on ajoute à la liqueur

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CIX, p. 71.

son volume d'eau distillée et l'on chauffe au bain-marie, à 100°, dans un courant de gaz carbonique, lequel, en barbotant dans le liquide, active la distillation de l'alcool et entraîne en même temps les faibles quantités d'aldéhyde non transformé. Dans la liqueur ainsi débarrassée de l'alcool, et sans attendre le refroidissement, on verse une grande quantité d'eau distillée froide (10 à 15 volumes) en mince filet et en agitant continuellement. On obtient un précipité cristallisé en lamelles transparentes, très minces. On recueille ce précipité sur un filtre et on le lave à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage n'exercent plus de réduction à chaud sur le sulfate de cuivre. On essore sur des plaques poreuses et l'on sèche dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Pour purifier ce corps, on le dissout dans une solution étendue de potasse et on le précipite de sa solution potassique par l'acide chlorhydrique. Il est bon de répéter plusieurs fois ce traitement pour avoir un corps très blanc et très pur. En opérant en solution très étendue, on obtient immédiatement un produit bien cristallisé; si la liqueur n'est pas suffisamment étendue, le précipité, d'abord amorphe, se transforme après quelque temps en fines lamelles. Le précipité, recueilli sur un filtre et bien lavé à l'eau distillée, est séché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Analyse.

		gr
I.	Matière	0,2305
	Acide carbonique	0,482
	Eau	0,220
II.	Matière	0,2345
	Acide carbonique	0,490
	Eau	0,226
III.	Matière	0,197
	Pyrophosphate de magnésium	0,074
IV.	Matière	0,361
	Pyrophosphate de magnésium	0,132

ou, en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
C	57,02	56,98	»	»	57,14
H	10,60	10,71	»	»	10,54
Ph	»	»	10,49	10,21	10,54
O	»	»	»	»	21,78

L'acide dioxyœnanthylhypophosphoreux est très peu soluble dans l'eau, presque complètement insoluble dans l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone ; il se dissout assez facilement dans l'alcool concentré bouillant. La solution alcoolique, saturée à chaud, abandonne par le refroidissement des lames carrées disposées pour la plupart en groupes radiés.

Ce corps offre une réaction fortement acide, décompose les carbonates et donne des sels bien définis. Quand on le chauffe, il se colore, devient brun vers 150° et commence à fondre à 160° en un liquide limpide, rouge foncé ; en même temps, on observe la mise en liberté d'un peu d'œnanthol.

Si l'on élève la température, la décomposition devient plus complète ; il distille des gouttelettes huileuses d'aldéhyde œnanthylique, il se dégage abondamment de l'hydrogène phosphoré et il reste un charbon imprégné d'acide métaphosphorique. Si l'on opère sur une lame de platine, il reste, après la combustion du charbon, un faible résidu vitreux d'acide métaphosphorique.

Ce corps est sans action réductrice sur l'azotate d'argent ammoniacal et sur le sulfate de cuivre.

Quand on le chauffe à l'ébullition avec de l'eau et du bioxyde de manganèse, il passe à la distillation des gouttelettes huileuses d'œnanthol, caractérisé par son odeur, par la coloration rouge violacée qu'il communique à la rosaniline bisulfitée et par le miroir argentique qu'il donne avec le réactif de Tollens.

Chauffé pendant plusieurs heures, en tube scellé, vers 135°, avec de l'acide sulfurique étendu, ce corps donne de l'œnanthol. On peut recueillir l'aldéhyde en procédant comme il a été indiqué pour l'acide dioxybenzylhypophosphoreux. La couche huileuse que l'on sépare ainsi réduit l'azotate d'argent ammoniacal et colore en rouge vineux le réactif de Mayer.

Sel de potassium $(C^6H^{13}\text{-}CH.OH)^2PO.OK, 4H^2O$. — Quand on sature l'acide dioxyœnanthylhypophosphoreux par une solution étendue de potasse, la liqueur donne par évaporation un produit amorphe. Pour obtenir le sel à l'état cristallisé, on dissout ce produit amorphe dans l'alcool concentré bouillant; la solution alcoolique placée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique abandonne de minces lames arborescentes, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ces cristaux, égouttés et séchés entre des feuilles de papier filtre, renferment 4 molécules d'eau de cristallisation qu'ils perdent quand on les chauffe de 100° à 105° :

Matière	$1^{gr},240$
Perte en eau	$0^{gr},224$

ou, en centièmes,

18,06.

Le sel de potassium à $4H^2O$ renferme théoriquement, en centièmes, 17,82 d'eau.

L'analyse du sel anhydre a donné :

I.	Matière	gr 0,2595
	Chloroplatinate de potassium	0,189
II.	Matière	0,347
	Pyrophosphate de magnésium	0,114

ou, en centièmes,

	I.	II.	Théorie.
K	11,62	»	11,75
Ph	»	9,17	9,34

Sel de baryum $[(C^6H^{13}\text{-}CH.OH)^2PO.O]^2Ba, 3H^2O$. — Une solution étendue de dioxyœnanthylhypophosphite de potassium dans l'alcool faible, traitée à chaud par une solution étendue de chlorure de baryum, donne un précipité constitué par de très fines aiguilles microscopiques. Il est indispensable d'employer des solutions très étendues, sinon le sel de baryum se précipite en granulations cristallines de forme peu définie.

Le précipité, recueilli sur un filtre, bien égoutté et séché entre des feuilles de papier à filtrer, renferme 3 molécules d'eau de cristallisation qu'il perd peu à peu quand on le place dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Chauffé vers 105°, il se déshydrate rapidement :

Matière..........................	$1^{gr},764$
Perte en eau....................	$0^{gr},120$

ou, en centièmes,

6,80.

La théorie indique une perte en eau de 6,95 pour le sel de baryum à $3H^2O$.

Le sel anhydre a donné à l'analyse les nombres suivants :

	gr
Matière..........................	0,2045
Sulfate de baryum	0,0655
Pyrophosphate de magnésium....	0,063

ou, en centièmes,

	Trouvé.	Théorie.
Ba..................	18,83	18,95
Ph..................	8,60	8,57

Sel de plomb $[(C^6H^{13}\text{-}CH.OH)^2PO.O]^2Pb, 3H^2O$. — S'obtient sous la forme de granulations cristallines peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, en traitant par le nitrate de plomb une solution de dioxyœnanthylhypophosphite de potassium. Le précipité recueilli sur un filtre est lavé tant que les eaux de lavage donnent une coloration

bleue par la diphénylamine en solution sulfurique. Le sel, égoutté et séché entre des feuilles de papier à filtrer, renferme 3 molécules d'eau de cristallisation qu'il perd lentement quand on le place dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique et rapidement quand on le chauffe à 105° :

Matière	1gr,164
Perte en eau	0gr,078

ou, en centièmes,

6,70.

La théorie indique 6,37 en centièmes pour le sel de plomb à 3 H^2O.

L'analyse du sel anhydre a donné :

	gr
Matière	0,225
Sulfure de plomb	0,068
Pyrophosphate de magnésium	0,064

ou, en centièmes,

	Trouvé.	Théorie.
Pb	26,17	26,10
Ph	7,93	7,82

Dérivé diacétylé (*acide diœnanthyloxacétylhypophosphoreux*) $(C^6H^{13}\text{-}CH.OC^2H^3O)^2PO.OH$. — Dans un ballon mis en communication avec un réfrigérant ascendant, j'ai fait digérer au bain-marie de l'acide dioxyœnanthylhypophosphoreux avec un excès de chlorure d'acétyle. La réaction, qui commence à se manifester de 20° à 25°, devient très vive vers 35° ; elle s'accompagne d'un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. La masse se liquéfie. Après cessation complète du dégagement de vapeurs acides, on renverse le réfrigérant et l'on chauffe jusqu'à 100°, dans un courant de gaz carbonique sec, pour chasser l'excès de chlorure d'acétyle.

Le produit liquide, sirupeux à chaud, se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline, de consistance légèrement caséeuse. On dissout dans l'éther ordinaire ; la

solution éthérée, évaporée dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, donne une masse cristallisée conservant la consistance légèrement caséeuse déjà signalée.

Ce corps, insoluble dans l'eau, se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone. Ces différentes solutions abandonnent par évaporation un produit cristallisé se présentant au microscope sous la forme de fines aiguilles radiées. Il fond à 94°.

Maintenu quelques instants à l'ébullition avec une solution concentrée de potasse, il se dédouble avec formation d'acétate et de dioxyœnanthylhypophosphite de potassium. La liqueur, additionnée d'acide sulfurique, donne un précipité cristallisé d'acide dioxyœnanthylhypophosphoreux que l'on sépare par le filtre; le liquide filtré, neutralisé par l'ammoniaque, donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge foncé, devenant jaune clair par addition d'acide chlorhydrique; l'ébullition décolore la liqueur avec formation d'un précipité floconneux jaune brun.

L'analyse de ce corps a donné les nombres suivants :

		gr
I.	Matière	0,205
	Acide carbonique	0,428
	Eau	0,175
II.	Matière	0,2735
	Acide carbonique	0,572
	Eau	0,228
III.	Matière	0,183
	Pyrophosphate de magnésium	0,054
IV.	Matière	0,310
	Pyrophosphate de magnésium	0,090

ou, en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
C	56,93	57,03	»	»	57,14
H	9,48	9,30	»	»	9,26
Ph	»	»	8,24	8,11	8,20
O	»	»	»	»	25,40

Pour préparer l'acide dioxyœnanthylhypophosphoreux, j'ai fait réagir l'acide hypophosphoreux et l'œnanthol dans les proportions de 2 molécules d'aldéhyde pour 1 molécule d'acide hypophosphoreux. L'expérience m'a indiqué, en effet, que le meilleur rendement en acide dioxyœnanthylhypophosphoreux était assuré par ces proportions qui représentent les quantités théoriquement nécessaires pour la formation de ce composé.

J'ai pu retirer des eaux mères de cet acide dioxyhypophosphoreux un corps cristallisé, à réaction fortement acide, décomposant les carbonates et renfermant, comme l'indique l'analyse, les éléments de 1 molécule d'acide hypophosphoreux et de 1 molécule d'œnanthol. La formation du sel de baryum et du dérivé acide acétylé m'a permis d'établir que ce corps est un acide divalent et monobasique, dont la constitution est exprimée par la formule

$$\begin{array}{l} C^6H^{13}-CH.OH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad PO.OH. \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad H \end{array}$$

Je l'ai désigné sous le nom d'*acide oxyœnanthylhypophosphoreux*.

En faisant varier, dans de nombreux essais, les proportions d'œnanthol et d'acide hypophosphoreux, j'ai constaté, comme pour les dérivés benzyliques, que la quantité d'acide dioxyœnanthylhypophosphoreux formée diminue, à mesure qu'on emploie une proportion plus grande d'acide hypophosphoreux. C'est ainsi qu'en faisant réagir l'acide hypophosphoreux et l'œnanthol dans les proportions de 3 molécules d'acide pour 1 molécule d'aldéhyde, on n'obtient qu'une très faible quantité d'acide dioxyœnanthylhypophosphoreux. En opérant avec un plus grand excès d'acide hypophosphoreux (4 molécules d'acide pour 1 molécule d'aldéhyde), il ne se forme plus d'acide dioxyhy-

pophosphoreux; dans ces conditions, on n'obtient que de l'acide oxyhypophosphoreux. Aussi ai-je choisi ces dernières proportions pour la préparation de l'acide oxyœnanthylhypophosphoreux.

d. Acide oxyœnanthylhypophosphoreux

$$\begin{array}{l} C^6H^{13}\text{-}CH.OH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad PO.OH. \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad H \end{array}$$

Dans un matras à long col j'ai introduit 20^{gr} d'œnanthol, dissous dans 40^{cc} d'alcool à 90°, et 46^{gr},5 d'acide hypophosphoreux (126^{cc} d'acide en solution sirupeuse à 0^{gr},369). L'appareil étant rempli de gaz carbonique, on chauffe au bain-marie, à la température de 85° à 90°.

Les deux couches liquides primitivement existantes se fusionnent après quelque temps en une liqueur limpide, homogène. L'opération est arrêtée après environ quarante-huit heures.

On chauffe alors au bain-marie à 100°, dans un courant de gaz carbonique, pour chasser l'alcool. Après ce traitement, le produit conserve l'état liquide, sans trace aucune de corps cristallisé; l'addition d'eau ne trouble pas sa limpidité. La liqueur, étendue de 15 à 20 fois son volume d'eau, est traitée par une solution d'acétate neutre de plomb.

On obtient un abondant précipité blanc, lequel, bien lavé et mis en suspension dans l'eau, est décomposé par l'hydrogène sulfuré. Le liquide, filtré et débarrassé, par l'ébullition, de l'excès d'hydrogène sulfuré, est évaporé au bain-marie en consistance sirupeuse. Ce résidu sirupeux, placé dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, se transforme bientôt en un corps solide, blanc, cristallisé en minces lamelles microscopiques.

Pour obtenir un produit bien pur, on le dissout dans l'éther et l'on agite la solution avec le quart de son vo-

lume d'eau distillée. On abandonne au repos, dans une boule à décantation, pour la séparation complète des deux couches liquides. La couche éthérée décantée donne, par évaporation, un produit très blanc, cristallisé en lamelles très minces.

L'acide oxyœnanthylhypophosphoreux est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; le chloroforme le dissout moins facilement. Il fond de 55° à 57° et donne un liquide limpide, incolore. Quand on élève la température, on observe, à partir de 120°, des gouttelettes huileuses d'œnanthol. Si l'on chauffe plus fortement, la décomposition devient plus complète, de l'hydrogène phosphoré se dégage, des produits résineux brunâtres apparaissent, et il reste finalement un charbon volumineux imprégné d'acide métaphosphorique.

Ce corps possède une réaction fortement acide et décompose les carbonates.

Soumis à une longue ébullition avec une solution de potasse, il n'éprouve pas d'altération sensible. Les agents d'oxydation modérée le décomposent avec mise en liberté d'aldéhyde.

De même que le dérivé benzylique correspondant, l'acide oxyœnanthylhypophosphoreux présente les propriétés réductrices de l'acide phosphoreux. Il donne avec l'azotate d'argent, lentement à froid, rapidement à chaud, un précipité noir d'argent métallique. Il réduit le bichlorure de mercure avec précipitation de calomel cristallisé ; cette réduction, rapide à chaud, exige un certain temps à la température ordinaire. Ce corps est sans action réductrice sur le sulfate de cuivre.

Analyse.

I.	Matière	gr 0,290
	Acide carbonique	0,490
	Eau	0,256

		gr
II.	Matière	0,266
	Acide carbonique	0,450
	Eau	0,244
III.	Matière	0,242
	Pyrophosphate de magnésium	0,152
IV.	Matière	0,1885
	Pyrophosphate de magnésium	0,118

ou, en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
C	46,08	46,13	»	»	46,67
H	9,81	10,19	»	»	9,44
Ph	»	»	17,54	17,48	17,22
O	»	»	»	»	26,67

Sel de baryum $[(C^6H^{13}\text{-}CH.OH)H.PO.O]^2Ba$. — L'acide oxyœnanthylhypophosphoreux en solution aqueuse, neutralisé par de l'eau de baryte, donne, par concentration au bain-marie, un corps blanc cristallisé en petites masses globuleuses formées par la réunion de fines aiguilles microscopiques.

Ce sel de baryum est très peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Il se dissout assez facilement dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation.

L'analyse a donné :

		gr
I.	Matière	0,260
	Sulfate de baryum	0,124
	Pyrophosphate de magnésium	0,120
II.	Matière	0,380
	Sulfate de baryum	0,180
	Pyrophosphate de magnésium	0,174

ou, en centièmes,

	I.	II.	Théorie.
Ba	28,04	27,85	27,67
Ph	12,89	12,79	12,52

Dérivé acétylé (*acide œnanthyloxacétylhypophosphoreux*) $(C^6H^{13}-CH.OC^2H^3O)H.PO.OH$. — Dans un ballon mis en communication avec un réfrigérant ascendant, j'ai introduit parties égales de chlorure d'acétyle et d'acide oxyœnanthylhypophosphoreux. La réaction s'effectue à la température ordinaire; elle est très vive et s'accompagne d'un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. L'acide oxyœnanthylhypophosphoreux disparaît rapidement, faisant place à un liquide limpide, incolore. Après avoir renversé la disposition du réfrigérant, la réaction étant terminée, on chauffe au bain-marie, dans un courant de gaz carbonique, pour chasser l'excès de chlorure d'acétyle.

J'ai ainsi obtenu un liquide sirupeux qui, par le refroidissement, se prend en un sirop très épais, facilement soluble dans l'éther, un peu moins dans l'alcool et le chloroforme. Ce corps est saponifié par la potasse. Si l'on distille la liqueur après addition d'un excès d'acide sulfurique étendu, le liquide distillé renferme de l'acide acétique entraîné par la vapeur d'eau.

L'analyse de ce corps a donné les nombres suivants :

		gr
I.	Matière	0,313
	Acide carbonique	0,554
	Eau	0,2405
II.	Matière	0,253
	Acide carbonique	0,447
	Eau	0,198
III.	Matière	0,2365
	Pyrophosphate de magnésium	0,120
IV.	Matière	0,221
	Pyrophosphate de magnésium	0,1125

ou, en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
C	48,26	48,18	»	»	48,65
H	8,53	8,69	»	»	8,56
Ph	»	»	14,17	14,22	13,96
O	»	»	»	»	28,83

III.

ACTION DE L'ACIDE HYPOPHOSPHOREUX SUR L'ALDÉHYDE VALÉRIQUE.

J'ai constaté que l'aldéhyde isovalérique s'unit directement à l'acide hypophosphoreux et donne, comme les aldéhydes benzoïque et œnanthylique, deux combinaisons :

L'une renferme les éléments de 2 molécules d'aldéhyde et de 1 molécule d'acide hypophosphoreux : c'est un acide trivalent et monobasique, un acide dioxyhypophosphoreux. Je l'ai désigné sous le nom d'*acide dioxyisoamylhypophosphoreux*. Sa constitution est exprimée par la formule

$$\begin{array}{c} C^4H^9\text{-}CH.OH. \\ | \\ PO.OH \\ | \\ C^4H^9\text{-}CH.OH \end{array}$$

L'autre combinaison, que j'ai désignée sous le nom d'*acide oxyisoamylhypophosphoreux* est un acide divalent et monobasique, un acide oxyhypophosphoreux, formé par l'union directe des éléments de 1 molécule d'aldéhyde et de 1 molécule d'acide hypophosphoreux. Sa constitution est exprimée par la formule

$$\begin{array}{c} C^4H^9\text{-}CH.OH. \\ | \\ PO.OH \\ | \\ H \end{array}$$

e. Acide dioxyisoamylhypophosphoreux

$$\begin{array}{c} C^4H^9\text{-}CH.OH. \\ | \\ PO.OH \\ | \\ C^4H^9\text{-}CH.OH \end{array}$$

J'ai observé que les conditions les plus favorables pour la préparation de ce composé consistent à faire réagir

l'acide hypophosphoreux et l'aldéhyde isovalérique dans les proportions de 2 molécules d'aldéhyde pour 1 molécule d'acide hypophosphoreux.

Dans un ballon de 200^{cc} de capacité environ, on fait digérer au bain-marie, à la température de 85° à 90°, 20^{gr} d'aldéhyde valérique et $7^{gr},7$ d'acide hypophosphoreux (21^{cc} d'acide sirupeux à $0^{gr},369$). La couche supérieure, formée par l'aldéhyde, se colore peu à peu, diminue et disparaît après environ deux heures. Le liquide homogène ne tarde pas à présenter quelques grumeaux cristallisés qui, progressivement, envahissent toute la liqueur, constituant un magma de lamelles cristallines. On chauffe pendant quarante-huit heures. Si, sans attendre le refroidissement, on ajoute de l'eau distillée en mince filet, en agitant continuellement, on obtient une abondante cristallisation en petites masses globuleuses formées de fines aiguilles ou de lamelles aciculaires. On jette sur un filtre et on lave, jusqu'à ce que les eaux de lavage n'exercent plus de réduction à chaud sur le sulfate de cuivre.

On purifie ce produit en précipitant sa solution potassique par un léger excès d'acide chlorhydrique. Il est bon, si l'on veut obtenir un corps bien pur, de répéter plusieurs fois ce traitement. Si l'on opère en solution concentrée, on obtient un précipité caséeux qui, après un certain temps, prend un aspect cristallin. En opérant en solution très étendue, assez étendue pour que l'addition d'acide chlorhydrique ne donne pas immédiatement de précipité, on observe, après un temps plus ou moins long, la formation de petites masses globuleuses constituées par des aiguilles microscopiques ; les eaux mères concentrées au bain-marie fournissent des faisceaux de lamelles prismatiques. Il est préférable d'employer une solution potassique moyennement étendue, avec laquelle l'addition d'acide chlorhydrique donne immédiatement un précipité très blanc cristallisé en lamelles microscopiques. Il faut

éviter l'emploi d'un trop grand excès d'acide chlorhydrique, qui dissout notablement l'acide dioxyisoamylhypophosphoreux ; dans ce cas, si, après avoir séparé le précipité par le filtre, on concentre au bain-marie le liquide filtré, on observe la formation d'un magma cristallisé constitué par de très fines aiguilles groupées en petites masses globuleuses.

Le produit, ainsi purifié, est jeté sur un filtre, bien lavé et séché à l'étuve à 100°.

Analyse.

		gr
I.	Matière	0,231
	Acide carbonique	0,426
	Eau	0,204
II.	Matière	0,2605
	Acide carbonique	0,482
	Eau	0,230
III.	Matière	0,238
	Pyrophosphate de magnésium	0,1095
IV.	Matière	0,203
	Pyrophosphate de magnésium	0,0945

ou, en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
C	50,29	50,36	»	»	50,42
H	9,81	9,78	»	»	9,66
Ph	»	»	12,85	13,00	13,03
O	»	»	»	»	26,89

Ce corps est peu soluble dans l'eau, plus facilement soluble dans l'alcool : la solution alcoolique, saturée à chaud, donne par le refroidissement un dépôt cristallisé, qui se présente au microscope sous la forme de lames hexagonales très minces. Presque complètement insoluble dans l'éther, le chloroforme et la benzine, ce corps se dissout en quantité assez notable dans l'acide chlorhydrique étendu qui, par évaporation, l'abandonne en petites masses globuleuses formées de fines aiguilles radiées.

L'acide dioxyisoamylhypophosphoreux décompose les carbonates et donne des sels bien définis. Il ne réduit ni le sulfate de cuivre, ni l'azotate d'argent ammoniacal. Quand on le chauffe, il commence à fondre vers 160° en un liquide limpide, incolore; en même temps il subit un commencement de décomposition avec perte d'aldéhyde valérique. Si l'on élève la température, on observe un abondant dégagement d'hydrogène phosphoré et il reste un charbon imprégné d'acide métaphosphorique.

Ce corps offre dans ses allures chimiques une ressemblance complète avec les composés analogues benzylique et œnanthylique précédemment décrits. Il n'éprouve pas d'altération quand on le soumet à une ébullition prolongée avec de la potasse. Chauffé en tube scellé, vers 135°, avec de l'acide sulfurique étendu, il se dédouble en aldéhyde valérique et acide hypophosphoreux. Quand on le fait bouillir avec de l'eau et du bioxyde de manganèse, on recueille à la distillation un liquide colorant en rouge violacé la rosaniline bisulfitée et réduisant avec formation d'un miroir argentique l'azotate d'argent ammoniacal. Ces réductions sont dues à la présence d'aldéhyde valérique qui apparaît dans le liquide distillé sous la forme de gouttelettes huileuses.

Sel de potassium $(C^4H^9\text{-}CH.OH)^2PO.OK,3H^2O$. — Obtenu en saturant l'acide dioxyisoamylhypophosphoreux par une solution de potasse. A cet effet l'acide est trituré avec de l'eau et l'on ajoute, par petites portions, de la potasse en solution étendue jusqu'à saturation complète. On opère plus facilement et l'on obtient un produit plus nettement cristallisé en employant l'alcool comme véhicule et dissolvant. La solution alcoolique du sel de potassium, évaporée dans le vide sur l'acide sulfurique, donne un produit cristallisé en faisceaux de lamelles.

Ce sel est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, presque complètement insoluble dans l'éther et le chloroforme. Le

produit cristallisé, obtenu par concentration de sa solution alcoolique dans le vide, égoutté et bien essoré entre des feuilles de papier à filtrer, renferme 3 molécules d'eau de cristallisation. Il se déshydrate rapidement quand on le chauffe vers 105° :

Matière	$1^{gr},085$
Perte en eau	$0^{gr},177$

ou, en centièmes,

$$16^{gr},31:$$

$16^{gr},36$ représentent théoriquement la perte d'eau, en centièmes, pour le sel de potassium à $3H^2O$.

Le sel anhydre a donné à l'analyse :

		gr
I.	Matière	0,392
	Chloroplatinate de potassium	0,343
II.	Matière	0,2075
	Pyrophosphate de magnésium	0,0835

ou, en centièmes,

	I.	II.	Théorie.
K	13,96	»	14,13
Ph	»	11,24	11,23

Sel de baryum $[(C^4H^9-CH.OH)^2PO.O]^2Ba, H^2O$. — La liqueur, obtenue en saturant par de l'eau de baryte l'acide dioxyisoamylhypophosphoreux, donne par évaporation au bain-marie des croûtes cristallines de forme peu définie. On obtient un corps nettement cristallisé quand on sature par de l'eau de baryte une solution alcoolique froide de cet acide. On observe dans ce cas, après quelques instants, la formation d'un précipité blanc formé de fines aiguilles groupées autour d'un centre.

Ce sel est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Le produit cristallisé séparé par le filtre de la liqueur alcoolique, égoutté et séché entre des feuilles de papier buvard, renferme 1 molécule d'eau de cristallisation qu'il

perd quand on le chauffe de 100° à 105° (H^2O trouvé en centièmes, 2,92; théorie, 2,86). Le sel anhydre a donné à l'analyse :

	gr
Matière	0,314
Sulfate de baryum	0,121
Pyrophosphate de magnésium	0,114

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Ba	22,65	22,42
Ph	10,14	10,15

Dérivé acétylé (*acide diisoamyloxacétylhypophosphoreux*) $(C^4H^9\text{-}CH.OC^2H^3O)^2PO.OH$. — Dans un ballon mis en communication avec un appareil à reflux, j'ai fait digérer au bain-marie de l'acide dioxyisoamylhypophosphoreux avec un excès de chlorure d'acétyle; j'ai opéré avec un mélange à parties égales des deux corps. Une vive réaction se manifeste vers 40° accompagnée d'un abondant dégagement d'acide chlorhydrique.

La masse d'abord pâteuse se liquéfie rapidement. Après cessation complète de dégagement de vapeurs acides, on renverse le réfrigérant et l'on chauffe jusqu'à 100° dans un courant de gaz carbonique sec pour chasser l'excès de chlorure d'acétyle. On obtient ainsi un liquide sirupeux qui, par le refroidissement, prend la consistance d'un sirop épais. Très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, ce produit sirupeux est insoluble dans l'eau, au contact de laquelle il s'hydrate peu à peu et se dédouble en acide acétique et acide dioxyisoamylhypophosphoreux. Cette saponification se fait rapidement quand on chauffe ce corps avec une solution de potasse. La liqueur alcaline, traitée par un léger excès d'acide sulfurique étendu, donne un précipité cristallin d'acide dioxyisoamylhypophosphoreux. On jette sur un filtre, et le liquide filtré, neutralisé par l'ammoniaque, donne les réactions des acétates.

L'analyse a donné les nombres suivants :

		gr
I.	Matière	0,2095
	Acide carbonique	0,400
	Eau	0,1585
II.	Matière	0,247
	Acide carbonique	0,472
	Eau	0,191
III.	Matière	0,336
	Pyrophosphate de magnésium	0,120
IV.	Matière	0,254
	Pyrophosphate de magnésium	0,088

ou, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
C	52,07	52,11	»	»	52,17
H	8,40	8,59	»	»	8,39
Ph	»	»	9,97	9,67	9,63
O	»	»	»	»	29,81

f. Acide oxyisoamylhypophosphoreux

$$C^4H^9-CH.OH.$$
$$|$$
$$PO.OH$$
$$|$$
$$H$$

J'ai fait digérer au bain-marie, dans une atmosphère de gaz carbonique, de l'aldéhyde isovalérique avec un grand excès d'acide hypophosphoreux. J'ai reconnu qu'en opérant dans les proportions de 4 molécules d'acide pour 1 molécule d'aldéhyde, il ne se forme que de l'acide oxyisoamylhypophosphoreux et pas d'acide dioxyisoamylhypophosphoreux.

Dans un ballon on introduit 20^{gr} d'aldéhyde valérique ordinaire et $61^{gr},3$ d'acide hypophosphoreux (166^{cc} d'acide en solution sirupeuse à $0^{gr},369$). L'appareil étant rempli de gaz carbonique, on chauffe pendant quarante-huit heures au bain-marie à la température de 85° à 90°.

La liqueur après refroidissement ne présente aucune trace de corps cristallisé, même après addition d'eau, ce qui indique que le produit obtenu dans ces conditions expérimentales ne renferme pas de quantité notable d'acide dioxyisoamylhypophosphoreux.

Cette liqueur est neutralisée par de l'eau de baryte, ajoutée en léger excès. Après avoir saturé cet excès de baryte par un courant de gaz carbonique, on porte à l'ébullition et l'on filtre pour séparer le carbonate de baryum précipité; le liquide filtré est évaporé à siccité au bain-marie.

On épuise le résidu sec par de l'alcool méthylique et l'on sépare par filtration l'hypophosphite de baryum insoluble dans ce liquide. La liqueur filtrée, soumise à la distillation pour séparer l'alcool méthylique, donne un résidu que l'on dissout dans l'eau. Cette solution aqueuse est traitée par de l'acide sulfurique en quantité exactement calculée pour la précipitation complète du baryum à l'état de sulfate. On filtre et le liquide filtré, abandonné à l'évaporation dans le vide sur l'acide sulfurique, donne un sirop très épais, visqueux, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, insoluble dans le chloroforme et la benzine. Ce corps offre une réaction fortement acide et décompose les carbonates. Une ébullition prolongée avec de la potasse ne l'altère pas. Les agents d'oxydation ménagée le décomposent avec mise en liberté d'aldéhyde; l'acide sulfurique étendu, à 130°, agit de même.

Comme les acides oxyhypophosphoreux précédemment décrits, il présente des réactions analogues à celles de l'acide phosphoreux. Sans action réductrice sur le sulfate de cuivre, il réduit lentement à froid, rapidement à chaud, l'azotate d'argent avec formation d'un précipité noir et le bichlorure de mercure avec précipitation de calomel cristallisé.

Quand on le soumet à l'action de la chaleur, ce corps commence à se décomposer vers 170°, avec formation de gouttelettes huileuses d'aldéhyde valérique qui deviennent

plus abondantes vers 200°; on observe en même temps le dégagement d'hydrogène phosphoré. Si l'on chauffe plus fortement, la masse s'épaissit, se boursoufle, brunit ensuite et laisse finalement un charbon imprégné d'acide métaphosphorique.

Analyse.

I.	Matière	0,3195 gr
	Acide carbonique	0,460
	Eau	0,242
II.	Matière	0,255
	Acide carbonique	0,365
	Eau	0,196
III.	Matière	0,231
	Pyrophosphate de magnésium	0,170
IV.	Matière	0,393
	Pyrophosphate de magnésium	0,291

ou, en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
C	39,26	39,03	»	»	39,48
H	8,42	8,54	»	»	8,55
Ph	»	»	20,55	20,68	20,39
O	»	»	»	»	31,58

Sel de baryum $[(C^4H^9\text{-}CH.OH)H.PO.O]^2Ba, 4H^2O$. — Ce composé salin est obtenu d'après le procédé décrit pour la préparation de l'acide oxyisoamylhypophosphoreux. On le dissout dans l'alcool méthylique et on le sépare ainsi de l'hypophosphite de baryum avec lequel il se trouve mélangé. Cette solution alcoolique, placée dans le vide sur l'acide sulfurique, abandonne un corps solide se présentant au microscope sous la forme de granulations cristallines.

La solution aqueuse de ce corps donne par évaporation un produit cristallisé en fines aiguilles microscopiques radiées, soluble dans l'eau et dans l'alcool étendu, presque

complètement insoluble dans l'alcool concentré, assez facilement soluble dans l'alcool méthylique. Ces cristaux, desséchés dans le vide sur l'acide sulfurique, renferment 4 molécules d'eau de cristallisation, qu'ils perdent vers 105° (H^2O trouvé en centièmes, 13,88; théorie, 14,09).

Le sel anhydre a donné les nombres suivants à l'analyse :

I.	Matière	gr 0,373
	Sulfate de baryum	0,197
	Pyrophosphate de magnésium	0,190
II.	Matière	0,310
	Sulfate de baryum	0,163
	Pyrophosphate de magnésium	0,156

ou, en centièmes,

	I.	II.	Théorie.
Ba	31,05	30,86	31,21
Ph	14,23	14,05	14,12

IV.

ACTION DE L'ACIDE HYPOPHOSPHOREUX SUR L'ALDÉHYDE CUMINIQUE.

L'aldéhyde cuminique s'unit directement à l'acide hypophosphoreux, à la façon des aldéhydes précédemment étudiés.

J'ai obtenu l'acide oxycumylhypophosphoreux en faisant agir un grand excès d'acide hypophosphoreux sur l'aldéhyde cuminique, l'expérience m'ayant montré que, dans ces conditions, il ne se forme pas d'acide dioxycumylhypophosphoreux. Pour la préparation de ce dernier, j'ai reconnu que le meilleur rendement était assuré par l'emploi d'une proportion d'acide hypophosphoreux légèrement supérieure à celle indiquée par la théorie ; on évite ainsi la présence d'un excès d'aldéhyde libre et, par suite, on arrive plus facilement à l'obtention d'un produit pur.

g. Acide dioxycumylhypophosphoreux

$$
\begin{array}{ll}
 & \diagup C^3H^7 \\
C^6H^4 & \\
 & \diagdown CH.OH \\
 & \quad | \\
 & \;\; PO.OH \\
 & \quad | \\
 & \diagup CH.OH \\
C^6H^4 & \\
 & \diagdown C^3H^7
\end{array}
$$

J'ai fait réagir l'acide hypophosphoreux et l'aldéhyde cuminique dans les proportions de 2 molécules d'aldéhyde pour 1,5 molécule d'acide hypophosphoreux. Ces proportions m'ont donné le meilleur rendement en acide dioxycumylhypophosphoreux. Il est, en outre, indispensable d'opérer en liqueur alcoolique, car l'aldéhyde cuminique par digestion à chaud avec l'acide hypophosphoreux, même en solution étendue, se résinifie : cette résinification ne s'observe plus quand on opère en liqueur alcoolique.

Dans un matras à long col, on introduit 20^{gr} d'aldéhyde cuminique, dissous dans 40^{cc} d'alcool à 90°, et $6^{gr},7$ d'acide hypophosphoreux (18^{cc} de solution sirupeuse à $0^{gr},369$). Après avoir rempli l'appareil de gaz carbonique, on chauffe pendant soixante heures environ, au bain-marie, à la température de 85° à 90°. Le liquide, d'abord laiteux et tenant en suspension des gouttes huileuses d'aldéhyde, devient rapidement limpide, homogène, et prend bientôt une coloration jaune clair.

Le produit de la réaction, additionné d'un léger excès de potasse, est évaporé à siccité au bain-marie. On épuise le résidu par l'eau, on filtre et le liquide filtré donne, par addition d'acide chlorhydrique, un précipité blanc formé de granulations cristallines. Quand on opère en solution suffisamment étendue, la liqueur devient laiteuse par addition d'acide chlorhydrique et, après quelque temps, les parois du vase se tapissent de fines aiguilles feutrées.

Le précipité, recueilli sur un filtre, est lavé à l'eau froide, puis finalement à l'eau chaude, pour le débarrasser de l'acide cuminique qu'il pourrait contenir; après quoi, on le dessèche dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

On obtient ainsi un corps très blanc, presque insoluble dans l'eau, même à chaud, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine.

Il offre une réaction fortement acide. Sa solution alcoolique neutralisée par la potasse donne, par évaporation spontanée, de fines lamelles microscopiques.

Il est sans action réductrice sur le sulfate de cuivre et sur l'azotate d'argent ammoniacal. Il fond vers 140° en un liquide épais, limpide, rouge orangé, puis se décompose à une température supérieure en donnant de l'aldéhyde cuminique, de l'hydrogène phosphoré et un charbon brillant de combustion très difficile.

Chauffé à 130°, en tube scellé, avec de l'acide sulfurique étendu, ce corps donne des gouttelettes huileuses d'aldéhyde cuminique.

Porté à l'ébullition avec une solution de dichromate de potassium additionné d'acide sulfurique, l'acide dioxycumylhypophosphoreux laisse passer à la distillation de l'aldéhyde et de l'acide cuminique ; ce dernier, entraîné par la vapeur d'eau, vient se déposer sur les parois supérieures du vase, sous la forme de fines aiguilles.

Analyse.

I.	Matière	gr 0,2405
	Acide carbonique	0,583
	Eau	0,168
II.	Matière	0,227
	Acide carbonique	0,550
	Eau	0,156
III.	Matière	0,271
	Pyrophosphate de magnésium	0,0825
VI.	Matière	0,399
	Pyrophosphate de magnésium	0,123

ou, en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
C.........	66,11	66,07	»	»	66,30
H.........	7,76	7,63	»	»	7,46
Ph........	»	»	8,50	8,61	8,56
O.........	»	»	»	»	17,68

Sel de baryum $[(C^9H^{11}-CH.OH)^2PO.O]^2Ba, H^2O$. — Quand on traite par de l'eau de baryte une solution alcoolique d'acide dioxycumylhypophosphoreux, on obtient un précipité blanc formé de granulations cristallines. Ce sel peut encore être préparé en précipitant, par du chlorure de baryum, la solution aqueuse obtenue en neutralisant par de la potasse l'acide dioxycumylhypophosphoreux. Le précipité cristallin, desséché dans le vide sec, renferme 1 molécule d'eau de cristallisation (H^2O trouvé, en centièmes, 2,10; théorie 2,05).

Ce corps est insoluble dans l'eau. Peu soluble dans l'alcool froid, il se dissout assez bien dans l'alcool bouillant.

L'analyse du sel anhydre a donné :

	gr
Matière...........................	0,2235
Sulfate de baryum...............	0,059
Pyrophosphate de magnésium....	0,057

ou, en centièmes,

		Théorie.
Ba..................	15,52	15,95
Ph..................	7,12	7,22

h. Acide oxycumylhypophosphoreux

$$C^6H^4\begin{cases} C^3H^7 \\ CH.OH \\ \quad | \\ PO.OH \\ \quad | \\ H \end{cases}$$

Pour préparer ce composé, j'ai fait agir un grand excès d'acide hypophosphoreux sur l'aldéhyde cuminique. En

opérant dans les proportions de 4 molécules d'acide hypophosphoreux pour 1 molécule d'aldéhyde, il ne se forme, en effet, que de l'acide oxycumylhypophosphoreux et pas d'acide dioxycumylhypophosphoreux.

Dans un matras à long col, on introduit 10^{gr} d'aldéhyde cuminique, additionnés de 50^{cc} d'alcool à 90°, et $17^{gr},8$ d'acide hypophosphoreux (48^{cc} de solution acide à $0^{gr},369$). Après avoir rempli l'appareil de gaz carbonique, on chauffe au bain-marie, d'abord pendant vingt-quatre heures à 70°-75°, puis à 80°-85°, et l'on maintient à cette température pendant quarante-huit heures. Le liquide, d'abord laiteux, devient bientôt limpide, homogène et se colore en jaune clair.

La liqueur obtenue, additionnée d'une grande quantité d'eau (¹) (vingt fois son volume environ), donne, par addition d'acétate neutre de plomb, un abondant précipité blanc. Ce précipité, recueilli sur un filtre, lavé et mis en suspension dans l'eau, est décomposé par l'hydrogène sulfuré. Le liquide, séparé par filtration et débarrassé par l'ébullition de l'excès d'hydrogène sulfuré, est concentré au bain-marie et placé dans le vide sur l'acide sulfurique. On obtient ainsi un corps solide blanc, cristallisé en fines lamelles.

Ce corps se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool. Sa réaction est fortement acide. Il ne réduit pas à chaud le sulfate de cuivre. Sa solution aqueuse, chauffée avec du chlorure mercurique, donne un précipité de calomel cristallisé ; elle réduit lentement à froid, rapidement à chaud, l'azotate d'argent avec formation d'un précipité noir. Ce corps présente ainsi, de même que les acides oxyhypophosphoreux précédemment décrits, des

(¹) Cette addition d'eau ne produit aucun louche sensible. Si l'on traite par l'acide chlorhydrique la liqueur neutralisée par la potasse, on n'obtient pas de précipité. Ce qui indique que le produit de la réaction ne renferme pas d'acide dioxycumylhypophosphoreux.

propriétés réductrices analogues à celles de l'acide phosphoreux. Il fond à 105° en un liquide limpide, légèrement jaunâtre. Vers 130°, il commence à se décomposer avec mise en liberté d'aldéhyde cuminique. Si l'on chauffe plus fortement, on observe un abondant dégagement d'hydrogène phosphoré, le corps s'épaissit, se transforme en un produit résineux brunâtre, et il reste finalement un charbon volumineux imprégné d'acide métaphosphorique.

Analyse.

		gr
I.	Matière	0,1535
	Acide carbonique	0,312
	Eau	0,101
II.	Matière	0,2195
	Acide carbonique	0,448
	Eau	0,143
III.	Matière	0,317
	Pyrophosphate de magnésium	0,166
IV.	Matière	0,261
	Pyrophosphate de magnésium	0,140

ou, en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
C	55,43	55,66	»	»	56,07
H	7,31	7,24	»	»	7,01
Ph	»	»	14,62	14,98	14,49
O	»	»	»	»	22,43

V.

ACTION DE L'ACIDE HYPOPHOSPHOREUX SUR L'ALDÉHYDE SALICYLIQUE.

En me plaçant dans des conditions analogues à celles reconnues expérimentalement les plus favorables pour la préparation et la séparation des acides dioxyhypophosphoreux et des acides oxyhypophosphoreux précédemment

décrits, j'ai obtenu les dérivés correspondants de l'aldéhyde salicylique : l'*acide dioxysalicylhypophosphoreux* et l'*acide oxysalicylhypophosphoreux*.

i. Acide dioxysalicylhypophosphoreux

$$\begin{array}{l} C^6H^4 \begin{cases} OH \\ CH.OH. \end{cases} \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad PO.OH \\ \qquad\quad | \\ C^6H^4 \begin{cases} CH.OH \\ OH \end{cases} \end{array}$$

De même que l'aldéhyde cuminique, l'aldéhyde salicylique se résinifie quand on le traite à chaud par l'acide hypophosphoreux, même en solution étendue. Si la réaction s'effectue en liqueur alcoolique, on n'observe plus de résinification et l'aldéhyde s'unit à l'acide hypophosphoreux.

Dans un matras à long col, on fait digérer, pendant quarante-huit heures, au bain-marie à 80°-85°, dans une atmosphère de gaz carbonique, 15^{gr} d'aldéhyde salicylique (2 molécules), additionnés de 30^{cc} d'alcool à 90°, et 6^{gr} d'acide hypophosphoreux (1,5 molécule) (16^{cc} de solution acide à $0^{gr},369$). Le liquide, d'abord laiteux, devient rapidement limpide, homogène, et se colore légèrement en jaune. On neutralise par de la potasse le produit de la réaction et l'on chauffe au bain-marie à 100° dans un courant de gaz carbonique pour chasser l'alcool. La liqueur étendue de cinq à six fois son volume d'eau, traitée, après filtration, par l'acide chlorhydrique, donne des flocons gélatineux se transformant en un précipité de fines granulations quand on le chauffe quelques instants au bain-marie. Le précipité recueilli sur un filtre est lavé tant que les eaux de lavage réduisent à chaud le sulfate de cuivre; il ne faut pas trop prolonger les lavages qui en-

traîneraient une quantité notable de produit. On dessèche dans le vide sur l'acide sulfurique.

On obtient ainsi un corps d'aspect terreux, de coloration rosée, faiblement soluble dans l'eau et dans l'alcool, presque complètement insoluble dans le chloroforme et la benzine. Ce corps présente une réaction acide et décompose les carbonates. Il se dissout facilement dans la potasse; par un excès d'alcali le liquide se colore en rouge. La solution potassique neutre donne, avec le chlorure ferrique, un précipité bleu violacé. Quand on traite cette solution par du chlorure mercurique, on observe après un certain temps la formation d'un précipité cristallin constitué par des lamelles prismatiques microscopiques.

L'acide dioxysalicylhypophosphoreux ne réduit ni le sulfate de cuivre ni l'azotate d'argent ammoniacal. Sa solution aqueuse, solution très étendue à cause de la faible solubilité du produit, traitée par le chlorure ferrique en solution étendue, prend une coloration violacée.

L'acide azotique fumant attaque vivement ce corps et donne de l'acide picrique. La liqueur jaune provenant de la réaction, évaporée au bain-marie, laisse un résidu sirupeux brunâtre. Ce résidu, traité par l'eau, donne un liquide jaune clair, tenant en suspension des lames jaunes rectangulaires brillantes, constituées par de l'acide picrique. Ces lames cristallines détonent quand on les chauffe brusquement; leur solution colore fortement en jaune la peau et la laine, elle donne un précipité cristallin verdâtre avec le sulfate de cuivre ammoniacal; chauffée avec une solution aqueuse de cyanure de potassium, en présence de l'ammoniaque, elle prend une coloration rouge intense.

L'acide dioxysalicylhypophosphoreux, quand on le chauffe, perd d'abord sa coloration rosée et devient jaune clair; puis il se décompose, sans fondre, en donnant de l'aldéhyde salicylique, de l'hydrogène phosphoré, et il reste un charbon volumineux.

Analyse.

I.	Matière	$0^{gr},235$
	Acide carbonique	0,468
	Eau	0,115
II.	Matière	0,250
	Acide carbonique	0,4975
	Eau	0,116
III.	Matière	0,272
	Pyrophosphate de magnésium	0,096
IV.	Matière	0,161
	Pyrophosphate de magnésium	0,057

ou, en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
C	54,31	54,26	»	»	54,19
H	5,43	5,15	»	»	4,84
Ph	»	»	9,86	9,89	10,00
O	»	»	»	»	30,97

k. Acide oxysalicylhypophosphoreux

$$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ CH.OH. \\ \quad | \\ \quad PO.OH \\ \quad | \\ \quad H \end{cases}$$

Pour obtenir ce composé, j'ai opéré avec un grand excès d'acide hypophosphoreux. J'ai fait digérer, pendant deux ou trois jours, dans une atmosphère de gaz carbonique, à la température de 80°-85°, 10^{gr} d'aldéhyde salicylique (1 molécule), additionnés de 40^{cc} d'alcool à 90°, et $21^{gr},6$ (4 molécules) d'acide hypophosphoreux (58^{cc} solution acide à $0^{gr},369$). La liqueur, d'abord laiteuse, devient bientôt claire et homogène. Le produit obtenu ne donne aucun louche par addition d'eau. Après neutralisation par de la potasse ou de l'eau de baryte, on chauffe au bain-

marie dans un courant de gaz carbonique pour chasser l'alcool. La liqueur filtrée, acidulée par l'acide acétique et étendue d'une grande quantité d'eau (15 à 20 volumes), donne par l'acétate neutre de plomb un abondant précipité blanc jaunâtre, amorphe. Le précipité bien lavé est décomposé par l'hydrogène sulfuré et le liquide filtré; débarrassé de l'excès d'hydrogène sulfuré par ébullition, il donne par évaporation au bain-marie un corps solide jaunâtre, d'aspect résineux, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, le chloroforme et la benzine. Ce corps présente une réaction fortement acide; il donne les mêmes réactions réductrices que les acides oxyhypophosphoreux précédemment étudiés.

Analyse.

		gr
I.	Matière	0,207
	Acide carbonique	0,335
	Eau	0,0905
II.	Matière	0,279
	Acide carbonique	0,455
	Eau	0,1215
III.	Matière	0,373
	Pyrophosphate de magnésium	0,224

ou, en centièmes,

	I.	II.	III.	Théorie.
C	44,13	44,47	»	44,68
H	4,85	4,84	»	4,79
Ph	»	»	16,77	16,49
O	»	»	»	34,04

Dans le but d'obtenir les acides dioxyhypophosphoreux et les acides oxyhypophosphoreux correspondants aux aldéhydes isobutyrique et acétique, je me suis placé dans les conditions expérimentales que j'avais reconnues précédemment les plus favorables pour la formation de ces deux séries de composés. Mais j'ai constaté que l'action de l'acide

hypophosphoreux sur ces aldéhydes n'est pas tout à fait semblable à celle qu'exerce cet acide sur les aldéhydes précédemment étudiés. Cette différence d'action doit être attribuée à la tendance qu'ont à se polymériser les premiers termes des aldéhydes de la série grasse.

VI.

I. Action de l'acide hypophosphoreux sur l'aldéhyde isobutyrique.

Pour obtenir l'acide dioxyhypophosphoreux correspondant à l'aldéhyde isobutyrique, j'ai fait agir l'acide hypophosphoreux sur un excès d'aldéhyde.

Dans un ballon de 200^{cc} environ, j'ai fait digérer pendant soixante-dix heures au bain-marie, dans une atmosphère de gaz carbonique, 20^{gr} d'aldéhyde isobutyrique (4 molécules) et 4^{gr},5 d'acide hypophosphoreux (1 molécule). On chauffe d'abord pendant quelques heures de 55° à 60°, puis on élève graduellement la température jusqu'à 85°-90°. L'expérience m'ayant montré que le rendement était favorisé par l'état de concentration de l'acide, j'ai employé une solution sirupeuse d'acide hypophosphoreux concentrée à 0^{gr},9 d'acide par centimètre cube. Dans ce cas on observe, après quelques heures, la formation d'un corps cristallisé qui augmente peu à peu, de manière à envahir presque complètement la liqueur. Le produit de la réaction, saturé par une solution étendue de potasse, donne un liquide tenant en suspension une petite quantité d'un corps huileux d'odeur agréable, de saveur amère, présentant les réactions des aldéhydes et qui paraît être un produit de condensation de l'aldéhyde isobutyrique.

Le liquide filtré, étendu de 4 à 5 fois son volume d'eau, donne, par addition d'acide chlorhydrique, un précipité blanc cristallisé, constitué par des lamelles disposées en houppes et en faisceaux. Si l'on opère en so-

lution très étendue, on observe, après un certain temps, contre les parois du vase, la formation d'aiguilles prismatiques transparentes, atteignant une longueur de plusieurs millimètres. Pour obtenir un produit très pur, il est indispensable de le précipiter à plusieurs reprises de sa solution potassique par l'acide chlorhydrique.

Ce corps est presque complètement insoluble dans l'eau; il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine. Ces solutions abandonnent, par évaporation spontanée, des lamelles arborescentes. Sa réaction est fortement acide. Il est sans action réductrice sur le sulfate de cuivre et l'azotate d'argent ammoniacal. Une longue ébullition avec la potasse ne l'altère pas. Ce corps fond à 140°-142° en un liquide limpide légèrement jaunâtre. Si on le laisse refroidir, il conserve l'état liquide même au-dessous de 100°; il offre, après complet refroidissement, la consistance d'un sirop épais, et ce n'est qu'après un temps assez long qu'il reprend l'état solide et cristallisé. Quand on le chauffe dans une petite cornue, on observe vers 160° un commencement de décomposition qui se manifeste par la mise en liberté de gouttelettes d'une huile lourde, légèrement colorée, rappelant par ses propriétés le corps huileux signalé plus haut. A une température supérieure, il se dégage en même temps de l'hydrogène phosphoré; dans la cornue, on trouve un résidu charbonneux.

Quand on le chauffe en vase clos, à 130°-135°, avec de l'acide sulfurique étendu, on observe la formation du même corps huileux dont il vient d'être question.

L'analyse indique que ce corps renferme les éléments de 4 molécules d'aldéhyde isobutyrique pour 1 molécule d'acide hypophosphoreux.

		gr
I.	Matière	0,306
	Acide carbonique	0,604
	Eau	0,274

		gr
II.	Matière	0,226
	Acide carbonique	0,447
	Eau	0,200
III.	Matière	0,282
	Pyrophosphate de magnésium	0,093
IV.	Matière	0,237
	Pyrophosphate de magnésium	0,077

ou, en centièmes,

					Calculé	
	I.	II.	III.	IV.	pour $(C^4H^8O)^2PO^2H^3$.	pour $(C^4H^8O)^4PO^2H^3$.
C	53,83	53,94	»	»	45,71	54,24
H	9,95	9,82	»	»	9,05	9,89
Ph	»	»	9,21	9,07	14,76	8,76
O	»	»	»	»	30,48	27,11

Ce corps, par sa composition, répond donc à la formule $(C^4H^8O)^4PO^2H^3$.

C'est un acide monobasique, comme l'indique la composition du sel de baryum correspondant.

Sel de baryum. — La solution, obtenue en neutralisant par de l'eau de baryte le corps acide précédent, donne par évaporation dans le vide sur l'acide sulfurique un résidu sirupeux qui, après un temps assez long, se prend en croûtes cristallines très solubles dans l'eau et dans l'alcool, renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation (H^2O trouvé, en centièmes, 4,19; théorie, 4,09). L'analyse du sel anhydre a donné :

		gr
I.	Matière	0,5205
	Sulfate de baryum	0,150
II.	Matière	0,290
	Sulfate de baryum	0,082
	Pyrophosphate de magnésium	0,0815

ou, en centièmes,

	I.	II.	Théorie pour $[(C^4H^8O)^2PO^2H^2]^2Ba$.	Théorie pour $[(C^4H^8O)^4PO^2H^2]^2B$
Ba....	16,94	16,62	24,68	16,25
Ph....	»	7,85	11,17	7,35

Cet acide monobasique, obtenu par l'action de l'acide hypophosphoreux sur l'aldéhyde isobutyrique, renferme quatre oxhydryles alcooliques dont l'existence est mise en évidence par la formation du dérivé acétylé.

Dérivé acétylé. — Dans un ballon, mis en communication avec un réfrigérant ascendant, j'ai fait digérer au bain-marie cet acide avec un excès de chlorure d'acétyle. La réaction commence très nettement vers 35°, elle devient très vive à 40°. On obtient un produit sirupeux que l'on débarrasse de l'excès de chlorure d'acétyle en le chauffant au bain-marie à 100° dans un courant de gaz carbonique sec, après avoir renversé le réfrigérant. Ce produit est dissous dans l'éther, et la liqueur éthérée, abandonnée à l'évaporation dans le vide sec, donne un sirop très épais, lequel, après un certain temps, se transforme en un corps cristallisé en aiguilles.

Ce corps est attaqué par la potasse, qui le dédouble à chaud, avec formation d'acide acétique. La liqueur potassique portée à l'ébullition, dans un petit appareil à distillation, avec un excès d'acide sulfurique étendu, donne un liquide distillé à réaction fortement acide, lequel, saturé par l'ammoniaque, présente les réactions des acétates.

L'analyse a donné les résultats suivants :

		gr
I.	Matière........................	0,384
	Acide carbonique..............	0,770
	Eau..........................	0,305

		gr
II.	Matière	0,302
	Acide carbonique	0,603
	Eau	0,233
III.	Matière	0,3645
	Pyrophosphate de magnésium	0,083
IV.	Matière	0,281
	Pyrophosphate de magnésium	0,066

ou, en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour $(C^3H^7\text{-}CH.OC^2H^3O\text{-}C^3H^6\text{-}CH.OC^2H^3O)^2PO.OH$.
C	54,68	54,45	»	»	55,17
H	8,82	8,57	»	»	8,24
Ph	»	»	6,35	6,56	5,94
O	»	»	»	»	30,65

Ainsi, en faisant agir l'acide hypophosphoreux sur l'aldéhyde isobutyrique dans les proportions indiquées, j'ai obtenu un corps nettement cristallisé, renfermant du phosphore et se comportant comme acide pentavalent et monobasique.

Cet acide renfermant les éléments de 4 molécules d'aldéhyde pour 1 molécule d'acide hypophosphoreux, et se comportant à la façon des acides dioxyhypophosphoreux déjà étudiés, il faut admettre, pour se rendre compte de sa formation, que l'aldéhyde isobutyrique subit d'abord une condensation en présence de l'acide hypophosphoreux, condensation donnant naissance à un corps de constitution analogue à celle de l'aldol. C'est ce produit condensé qui se combinerait avec l'acide hypophosphoreux pour donner le dérivé dioxyhypophosphoreux correspondant. Cette manière de voir paraît être confirmée par le corps huileux dont nous avons signalé l'existence dans la formation de ce dérivé isobutyrique et dans ses différents modes de décomposition. Ce corps huileux, en effet, qui présente les réactions des aldéhydes, rappelle par son odeur et sa saveur le produit bicondensé $(C^4H^8O)^2$, signalé, par M. Fossek,

parmi les produits de condensation de l'aldéhyde isobutyrique [1].

Dès lors la constitution de l'acide pentavalent et monobasique ainsi obtenu peut être exprimée par la formule

$$(C^3H^7\text{-}CH.OH\text{-}C^3H^6\text{-}CH.OH)^2PO.OH,$$

m. J'ai essayé d'obtenir l'acide oxyhypophosphoreux, corrrespondant à l'aldéhyde isobutyrique, en faisant agir sur cet aldéhyde un grand excès d'acide hypophosphoreux.

A cet effet, j'ai introduit dans un ballon 15^{gr} d'aldéhyde isobutyrique (1 molécule) et $41^{gr},25$ d'acide hypophosphoreux (3 molécules) (112^{cc} de solution acide à $0^{gr},369$). Après avoir rempli l'appareil de gaz carbonique, j'ai fait digérer ce mélange pendant soixante heures environ au bain-marie, en élevant graduellement la température jusqu'à 80°. J'ai obtenu un liquide homogène, limpide, incolore, lequel, neutralisé par de l'eau de baryte, a été évaporé à siccité au bain-marie [2]; le résidu a été épuisé par de l'alcool méthylique. La solution alcoolique, filtrée, a été distillée pour séparer l'alcool, et ce nouveau résidu a été repris par l'eau. Dans cette solution aqueuse, j'ai précipité exactement le baryum par une quantité d'acide sulfurique déterminée par dosage préalable. Après dépôt du précipité et filtration, la liqueur a été placée dans le vide sec. J'ai ainsi obtenu un produit sirupeux épais, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, assez soluble dans le chloroforme, complètement insoluble dans la benzine.

Ce produit sirupeux offre une réaction fortement

---

(1) La faible quantité de corps huileux que j'ai pu isoler ne m'a pas permis de caractériser nettement ce corps.

(2) La solution barytique ne donne pas de précipité par l'addition d'acide chlorhydrique, ce qui indique qu'elle ne renferme pas de quantités notables du dérivé tétroxyhypophosphoreux précédemment étudié.

acide et décompose les carbonates. Sa solution aqueuse possède les mêmes propriétés réductrices que les acides oxyhypophosphoreux précédents.

L'analyse a donné les résultats suivants :

		gr
I.	Matière	0,228
	Acide carbonique	0,327
	Eau	0,169
II.	Matière	0,202
	Acide carbonique	0,299
	Eau	0,153
III.	Matière	0,301
	Pyrophosphate de magnésium	0,206
IV.	Matière	0,328
	Pyrophosphate de magnésium	0,224

ou, en centièmes,

					Calculé	
	I.	II.	III.	IV.	pour $(C^4H^8O)PO^2H^3$.	pour $(C^4H^8O)^2PO^2H^3$
C...	39,11	40,36	»	»	34,78	45,71
H...	8,24	8,42	»	»	7,97	9,05
Ph..	»	»	19,11	19,07	22,47	14,76
O...	»	»	»	»	34,78	30,48

Ces résultats analytiques montrent que le dérivé oxyhypophosphoreux ainsi obtenu peut être considéré comme un mélange de deux acides oxyhypophosphoreux, l'un provenant de la combinaison de l'acide hypophosphoreux avec un produit condensé de l'aldéhyde isobutyrique, composé répondant à la formule de constitution

$$(C^3H^7\text{-}CH.OH\text{-}C^3H^6\text{-}CH.OH)H.PO.OH;$$

l'autre contenant les éléments de 1 seule molécule d'aldéhyde combinés à 1 molécule d'acide hypophosphoreux

$$(C^3H^7\text{-}CH.OH)H.PO.OH.$$

Ces conclusions ont été contrôlées par l'analyse du pro-

duit barytique obtenu en saturant, par du carbonate de baryte, la solution aqueuse du produit acide sirupeux précédemment décrit.

La liqueur neutralisée, filtrée chaude et évaporée à siccité au bain-marie, a donné des croûtes cristallines qui ont fourni les nombres suivants à l'analyse :

		gr
I.	Matière	0,2205
	Sulfate de baryum	0,105
	Pyrophosphate de magnésium	0,1005
II.	Matière	0,244
	Sulfate de baryum	0,117
	Pyrophosphate de magnésium	0,112

ou, en centièmes,

			Théorie	
	I.	II.	pour $[(C^4H^8O)PO^2H^2]^2Ba$.	pour $[(C^4H^8O)^2PO^2H^2]^2Ba$.
Ba...	27,99	28,19	33,33	24,68
Ph...	12,72	12,82	15,08	11,17

VII.

ACTION DE L'ACIDE HYPOPHOSPHOREUX SUR LA PARALDÉHYDE.

Ayant observé que l'aldéhyde ordinaire se résinifie à chaud au contact de l'acide hypophosphoreux, j'ai opéré avec de la paraldéhyde.

a. J'ai d'abord fait digérer à chaud un excès de paraldéhyde avec de l'acide hypophosphoreux, dans le but d'obtenir l'acide dioxyhypophosphoreux correspondant à l'aldéhyde ordinaire.

Dans un matras à long col, j'ai introduit 40^{gr} de paraldéhyde (correspondant à 6 molécules d'aldéhyde ordinaire), et 10^{gr} d'acide hypophosphoreux (1 molécule) (27^{cc} de solution acide à $0^{gr},369$). J'ai chauffé au bain-marie d'abord à 55° pendant douze heures, puis à 60°, et j'ai maintenu à cette température pendant trois jours environ.

J'ai ainsi obtenu une liqueur limpide, légèrement colorée en rouge, d'une odeur de fruit agréable d'abord, puis très irritante, qui s'exagère par la chaleur et qui rappelle l'odeur de l'aldéhyde crotonique ([1]).

Après refroidissement et neutralisation de la liqueur par un lait de chaux, la filtration a donné un liquide, coloré en jaune clair, que l'on a chauffé au bain-marie dans un courant de gaz carbonique pour chasser l'aldéhyde libre, puis évaporé à siccité; le résidu a été épuisé par l'alcool méthylique. La solution alcoolique filtrée a été distillée pour séparer l'alcool, et le résidu a été repris par l'eau. Dans cette liqueur aqueuse, j'ai exactement précipité le calcium par l'acide sulfurique. Le liquide séparé du précipité par filtration a été placé dans le vide sur l'acide sulfurique; ce liquide tient en dissolution un produit instable, comme l'indique la coloration noire que prend l'acide sulfurique placé sous la cloche.

On obtient finalement un sirop épais, brunâtre, soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme. Je l'ai séparé, à l'aide de ce dernier dissolvant, d'une certaine quantité de dérivé oxyhypophosphoreux dont j'avais constaté l'existence. La solution chloroformique décantée a donné, après évaporation complète du chloroforme dans le vide sec, un sirop très épais, de couleur très foncée et devenant noirâtre.

Ce corps n'offre pas de composition définie. Les résultats d'analyses faites, à plusieurs jours d'intervalle, ne sont pas concordants.

([1]) Cette liqueur, distillée sous pression réduite, a donné un liquide incolore et un résidu sirupeux très épais. Le liquide, soumis à la distillation fractionnée, a permis de séparer, entre 100° et 105°, une petite quantité d'un produit essentiellement constitué par de l'aldéhyde crotonique, comme l'indique son odeur âcre, pénétrante, et la propriété qu'il possède de s'oxyder assez rapidement à l'air en donnant de l'acide crotonique cristallisé en prismes microscopiques fusibles à 72°.

Toutefois, j'ai constaté que les nombres obtenus pour le carbone et le phosphore étaient compris entre ceux qu'indique la théorie pour les composés $(C^2H^4O)^4PO^2H^3$ et $(C^2H^4O)^2PO^2H^3$. Aussi peut-on admettre, étant donnée l'existence du dérivé obtenu avec l'aldéhyde isobutyrique, que l'acide hypophosphoreux, en agissant sur un excès de paraldéhyde, donne un acide dioxyhypophosphoreux correspondant à l'aldol, et dont la constitution est exprimée par la formule

$$(CH^3\text{-}CH.OH\text{-}CH^2\text{-}CH.OH)^2PO.OH,$$

c'est-à-dire un produit de constitution analogue à celui que donne, dans les mêmes conditions, l'aldéhyde isobutyrique. Mais, tandis que l'on obtient, avec ce dernier, un corps nettement cristallisé et de composition définie, le produit obtenu avec la paraldéhyde est instable et se décompose même à la température ordinaire. La présence d'aldéhyde crotonique, parmi les produits de décomposition de ce corps instable, semble contrôler cette manière de voir.

p. Acide oxyéthylhypophosphoreux.

En faisant agir un excès d'acide hypophosphoreux sur la paraldéhyde, j'ai obtenu un corps de composition définie, renfermant les éléments de 1 molécule d'aldéhyde ordinaire pour 1 molécule d'acide hypophosphoreux. Ce corps présente les réactions réductrices de l'acide phosphoreux; c'est un acide oxyhypophosphoreux, l'*acide oxyéthylhypophosphoreux,* dont la constitution est exprimée par la formule

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CH.OH. \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad PO.OH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad H \end{array}$$

Dans un matras à long col, j'ai introduit 15^{gr} de paral-

déhyde (1 molécule d'aldéhyde ordinaire) et $67^{gr},5$ (3 molécules) d'acide hypophosphoreux (183^{cc} de solution acide à $0^{gr},369$). J'ai fait digérer ce mélange au bain-marie, dans une atmosphère de gaz carbonique, d'abord pendant douze heures à 50°-55°; j'ai ensuite porté le bain à 70° et j'ai maintenu à cette température pendant quarante-huit heures. La couche aldéhydique supérieure d'abord observée disparaît, après quelque temps, et l'on obtient un liquide limpide, incolore, homogène, ne dégageant aucune odeur sensible d'aldéhyde. Après refroidissement, on neutralise la liqueur par un lait de chaux et l'on évapore à siccité au bain-marie. On obtient un résidu très blanc que l'on épuise par l'alcool méthylique; on sépare l'alcool par distillation et le nouveau résidu est dissous dans l'eau.

Dans cette solution aqueuse additionnée d'alcool, on précipite le calcium par une quantité exactement calculée d'acide sulfurique. Le liquide filtré, placé dans le vide sur l'acide sulfurique, donne un sirop incolore, très soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther, le chloroforme et la benzine. Ce corps commence à se décomposer vers 130° avec mise en liberté d'aldéhyde et d'hydrogène phosphoré. Il réduit le chlorure mercurique et l'azotate d'argent comme les acides oxyhypophosphoreux déjà étudiés.

Analyse.

		gr
I.	Matière	0,306
	Acide carbonique	0,241
	Eau	0,186
II.	Matière	0,292
	Acide carbonique	0,232
	Eau	0,174
III.	Matière	0,2415
	Pyrophosphate de magnésium	0,238

ou, en centièmes,

	I.	II.	III.	Calculé pour $(CH^3\text{-}CH.OH)H.PO.OH$.
C.....	21,48	21,67	»	21,82
H.....	6,75	6,62	»	6,36
Ph....	»	»	27,52	28,18
O.....	»	»	»	43,64

Sel de baryum $[(CH^3\text{-}CH.OH)H.PO.O]^2Ba$. — La solution aqueuse de l'acide oxyéthylhypophosphoreux, neutralisée par du carbonate de baryum et placée, après filtration, dans le vide sec, donne un produit visqueux ne prenant l'état solide qu'après un temps très long. Il se présente alors sous la forme de croûtes cristallines très solubles dans l'eau et dans l'alcool absolu, insolubles dans l'éther et le chloroforme. Le sel anhydre a donné les nombres suivants à l'analyse :

		gr
I.	Matière........................	0,206
	Sulfate de baryum..........	0,137
II.	Matière........................	0,255
	Sulfate de baryum............	0,1665
	Pyrophosphate de magnésium.	0,164
III.	Matière........................	0,182
	Sulfate de baryum............	0,119
	Pyrophosphate de magnésium.	0,115

ou, en centièmes,

	I.	II.	III.	Théorie.
Ba........	39,09	38,39	38,43	38,59
Ph........	»	17,96	17,65	17,46

L'existence des composés dont je viens de faire l'étude peut être invoquée pour établir la constitution de l'acide hypophosphoreux.

Deux opinions sont en présence au sujet de cette constitution. L'une admet dans l'acide hypophosphoreux l'exis-

tence de deux oxhydryles, un seul atome d'hydrogène se trouvant directement fixé au phosphore : la formule $PH(OH)^2$ exprime cette manière de voir.

L'autre n'admet qu'un seul oxhydryle et donne à cet acide la formule $PH^2O(OH)$.

Passons d'abord rapidement en revue les principaux arguments qui peuvent être cités à l'appui de ces deux hypothèses et discutons-en la valeur.

M. Ponndorf, en se basant sur l'existence d'un sel cristallin basique de plomb, a cru pouvoir représenter la constitution de l'acide hypophosphoreux par la formule $PH(OH)^2$. L'existence d'un seul dérivé métallique ne nous paraît pas suffisante pour admettre dans cet acide l'existence de deux OH. D'ailleurs l'hydrogène directement fixé aux métalloïdes peut être remplacé par des métaux; on sait en effet, pour ne citer qu'un exemple, que l'hydrogène phosphoré peut donner des phosphures métalliques avec mise en liberté d'hydrogène.

Bien plus, en admettant même que 2 H de PO^2H^3 puissent être remplacés par un métal, ce qui du reste ne viserait que le fait signalé par M. Ponndorf, on ne serait pas en droit d'en conclure que cet acide renferme 2 OH. Tout au plus pourrait-on voir dans ce fait une conséquence des dépendances fonctionnelles, le voisinage du groupe électronégatif O.OH donnant à l'un des H non oxhydryliques la faculté d'être remplacé par un métal.

Les données thermochimiques fournies par la formation des acides du phosphore paraissent au premier abord devoir servir d'argument en faveur de la formule $PH(OH)^2$. L'expérience montre en effet que les deux degrés d'oxydation de PO^2H^3, avec formation successive de PO^3H^3 et de PO^4H^3 ne dégagent pas les mêmes quantités de chaleur. Ce fait semblerait indiquer une certaine différence dans les deux H oxydables de l'acide hypophosphoreux et tendrait à écarter l'hypothèse de l'existence de deux H symé-

triques dans cet acide. Mais de pareilles conclusions, à l'appui de la formule $PH(OH)^2$, ne peuvent pas être tirées de ces données thermiques. On sait, en effet, que dans des corps où la symétrie des éléments est admise et démontrée expérimentalement, comme le méthane CH^4 (L. Henry, *Comptes rendus*, t. CIV, p. 1106), la substitution de ces éléments par un même radical, tel que le chlore, dégage finalement des quantités moindres de chaleur. Il faut remarquer que ces manifestations thermiques différentes, dans la substitution successive d'éléments symétriques, dépendent assurément des modifications introduites dans la fonction du corps par la présence de radicaux substitués.

Le même raisonnement doit s'appliquer au fait récemment signalé par M. R. Engel (*Comptes rendus*, t. CX, p. 786). L'auteur a montré que le palladium hydrogéné oxyde, en présence de l'eau, l'acide hypophosphoreux et que cette oxydation donne exclusivement de l'acide phosphoreux sans acide phosphorique, ce qui semblerait plaider en faveur de la formule $PH(OH)^2$. Les manifestations thermiques bien différentes, qui accompagnent l'oxydation de l'acide hypophosphoreux et de l'acide phosphoreux en présence de l'eau [1], expliquent cette formation exclusive d'acide phosphoreux; elles rendent compte également des propriétés réductrices de l'acide hypophosphoreux supérieures à celles de l'acide phosphoreux, mais on ne peut les invoquer contre la formule $PH^2O(OH)$, comme nous l'avons montré précédemment.

L'acide hypophosphoreux est monobasique, comme l'indique la chaleur de formation des sels. La neutralisation de cet acide exige 1 molécule de soude et dégage $15^{cal},2$. Or

[1] $$\underbrace{PO^2H^3}_{(d+140,7)} + \underbrace{H^2O}_{(l+69)} = \underbrace{PO^3H^3}_{(d+228,6)} + \underbrace{H^2}_{(g)} \ldots\ldots \quad D+18,9$$

$$\underbrace{PO^3H^3}_{(d+228,6)} + \underbrace{H^2O}_{(l+69)} = \underbrace{PO^4H^3}_{(d+306,2)} + \underbrace{H^2}_{(g)} \ldots\ldots \quad D+8,6$$

si PO^2H^3 renfermait 2 OH, l'addition d'une deuxième molécule de soude devrait dégager une quantité de chaleur analogue à celle qui se manifeste dans la neutralisation, par cette base, d'un OH, faiblement basique. Le deuxième OH qui pourrait exister dans PO^2H^3 devrait ainsi se révéler par une manifestation thermique, faible il est vrai, mais appréciable, comme conséquence de la formation d'un dérivé métallique dissociable, mais stable en présence d'un excès de base.

L'existence des acides-alcools, qui font l'objet de ce travail, vient fournir un puissant argument en faveur de la formule $PH^2O(OH)$.

Et d'abord ces produits d'addition indiquent clairement dans PO^2H^3 l'existence de 2 H directement fixés au phosphore.

On ne saurait admettre en effet que l'hydrogène d'un OH pût intervenir dans la formation de ces produits d'addition; il n'existe pas en Chimie de composés analogues. Il n'en est plus de même de l'hydrogène considéré comme directement fixé au phosphore; dans ce cas, cet H se comporte à la façon de l'hydrogène directement fixé au carbone et qui, dans les premiers termes des aldéhydes de la série grasse, intervient pour la formation des aldols. Ce rapprochement nous paraît d'autant plus naturel que, dans l'un et l'autre cas, l'hydrogène transforme un groupement aldéhydique en groupement d'alcool secondaire.

Enfin, au point de vue de leurs propriétés, les deux classes d'acides-alcools que j'ai obtenus ne diffèrent que par leur mode d'action sur les corps réductibles. Les acides dioxyhypophosphoreux sont sans action sur ces corps; les acides oxyhypophosphoreux jouissent au contraire de propriétés réductrices analogues à celles de l'acide phosphoreux, ce qui s'explique par la présence, dans ces derniers, d'un H oxydable.

De cette discussion et de cet ensemble de faits, il nous

paraît légitime de conclure que la constitution de l'acide hypophosphoreux doit être exprimée par la formule

$$P\begin{cases} H \\ -O.OH. \\ H \end{cases}$$

CONCLUSIONS.

En résumé, les aldéhydes s'unissent directement à l'acide hypophosphoreux, sous l'influence de la chaleur, pour donner deux nouvelles classes d'acides :

1° Des acides divalents et monobasiques, résultant de la combinaison de l'acide hypophosphoreux et de l'aldéhyde, molécule à molécule, *acides oxyhypophosphoreux* dont la constitution répond à la formule générale

$$\begin{array}{c} R\text{-}CH.OH \\ | \\ PO.OH. \\ | \\ H \end{array}$$

2° Des acides trivalents et monobasiques, *acides dioxyhypophosphoreux* formés par l'union des éléments de 2 molécules d'aldéhyde et de 1 molécule d'acide hypophosphoreux; leur constitution est exprimée par la formule générale

$$\begin{array}{c} R\text{-}CH.OH \\ | \\ PO.OH \\ | \\ R\text{-}CH.OH \end{array}$$ [1].

---

[1] M. W. Fossek (*Monatshefte für Chem.*, t. V, p. 627, et t. VII, p. 20; *Bull. de la Soc. Chim.*, t. XLIV, p. 326, et t. XLVI, p. 540) a montré que les aldéhydes s'unissent directement au trichlorure de phosphore en donnant des liquides huileux instables, décomposables par l'eau avec formation d'acide chlorhydrique et de composés répondant à la formule générale $R\text{-}CH.OH\text{-}PO(OH)^2$. L'auteur désigne ces composés sous le nom d'*acides oxyphosphiniques*.

Comme je l'ai déjà fait remarquer (*voir* note 1, p. 3), j'avais d'abord donné aux acides-alcools que j'ai obtenus les noms d'*acides dioxyphosphiniques* et d'*acides oxyphosphineux*. Mais j'ai reconnu qu'il

Les premiers termes des aldéhydes de la série grasse tendent à donner des composés de même constitution, mais qui paraissent renfermer des produits de condensation analogues à l'aldol. Tel est le dérivé nettement cristallisé et de composition définie que j'ai obtenu avec l'aldéhyde isobutyrique et qui renferme les éléments de 4 molécules d'aldéhyde pour 1 molécule d'acide hypophosphoreux.

J'ai montré que ce corps est un acide pentavalent et monobasique, et que sa constitution répond à la formule

$$\begin{array}{l} C^3H^7\text{-}CH.OH\text{-}C^3H^6\text{-}CH.OH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad PO.OH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^3H^7\text{-}CH.OH\text{-}C^3H^6\text{-}CH.OH. \end{array}$$

Je n'ai pu isoler le dérivé analogue correspondant à l'aldéhyde acétique; ce corps est très instable et perd de l'aldéhyde crotonique, même à la température ordinaire.

Les acides oxyhypophosphoreux et les acides dioxyhypophosphoreux ainsi obtenus se décomposent par la chaleur, avec mise en liberté d'aldéhyde et d'hydrogène phosphoré.

Une ébullition prolongée avec la potasse ne les altère pas d'une manière sensible.

Quand on les chauffe en vase clos, à 130°-135°, avec de

était préférable d'adopter une nouvelle nomenclature qui, tout en offrant l'avantage de rappeler l'origine commune de ces deux classes de composés, exprime exactement leur fonction chimique. Ces acides-alcools doivent, en effet, être considérés, au point de vue de leur constitution, comme des dérivés de l'acide hypophosphoreux, par la substitution de un ou deux H par des radicaux oxygénés (R-CH-OH)'.

A ce point de vue, la nomenclature adoptée par M. Fossek est défectueuse : le nom d'*acides oxyphosphoreux* serait préférable pour ses composés qui dérivent en somme de l'acide phosphoreux. Il en est de même de la dénomination d'*acides phosphiniques*, consacrée par l'usage et appliquée aux produits d'oxydation des phosphines; ces corps, au point de vue de leur constitution, doivent être considérés comme des dérivés des acides hypophosphoreux et phosphoreux.

l'acide sulfurique étendu, ils se dédoublent en aldéhyde et acide hypophosphoreux; ce dernier s'oxyde en partie.

Les agents d'oxydation modérée les décomposent avec mise en liberté d'aldéhyde.

Les acides dioxyhypophosphoreux ne réduisent ni le sulfate de cuivre, ni l'azotate d'argent ammoniacal.

Les acides oxyhypophosphoreux présentent les réactions réductrices de l'acide phosphoreux.

Ils sont isomères, les premiers avec les éthers phosphoriques mono-acides, les seconds avec les éthers phosphoreux acides.

$$PO \begin{cases} (R\text{-}CH.OH) \\ OH \\ (R\text{-}CH.OH) \end{cases} , \qquad PO \begin{cases} O\text{-}CH^2\text{-}R \\ O\text{-}CH^2\text{-}R, \\ OH \end{cases}$$

Acides dioxyhypophosphoreux. — Éthers phosphoriques mono-acides.

$$PO \begin{cases} H \\ OH \\ (R\text{-}CH.OH) \end{cases} , \qquad PO \begin{cases} H \\ O\text{-}CH^2\text{-}R. \\ OH \end{cases}$$

Acides oxyhypophosphoreux. — Éthers phosphoreux acides.

Ces acides-alcools, acides oxyhypophosphoreux et acides dioxyhypophosphoreux, offrent, dans leurs propriétés, des analogies remarquables avec l'acide lactique [1]. Cette analogie de propriétés est la conséquence d'une constitution similaire. L'acide lactique, en effet, peut être obtenu, par voie indirecte, par l'union des éléments de l'acide formique et de l'aldéhyde ordinaire.

Les acides-alcools formés par l'union de l'acide hypophosphoreux et des aldéhydes offrent un processus syn-

---

[1] Erlenmeyer a montré que, à 130°, l'acide sulfurique étendu dédouble l'acide lactique en aldéhyde et acide formique.

Les agents d'oxydation déterminent le même dédoublement; les corps séparés tendent à s'oxyder d'une manière plus ou moins complète.

thétique tout à fait analogue, avec cette différence cependant que ces composés s'obtiennent par synthèse directe. Pour les acides oxyhypophosphoreux et les acides dioxyhypophosphoreux, aussi bien que pour l'acide lactique, c'est de l'hydrogène non oxhydrylique, c'est-à-dire de l'hydrogène directement fixé au carbone ou au phosphore de l'acide, qui s'unit à l'aldéhyde pour transformer le groupe aldéhydique $H-\overset{|}{C}=O$ en groupe alcoolique $H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$.

L'existence de ces produits d'addition phosphorés est une vérification frappante de la théorie de Wurtz; elle montre que la constitution de l'acide hypophosphoreux doit être exprimée par la formule

$$P \begin{cases} H \\ O.OH. \\ H \end{cases}$$

Je donnerai, en terminant, les corps nouveaux dont j'ai fait l'étude et qui constituent les deux nouvelles classes d'acides que j'ai signalées.

Acide dioxybenzylhypophosphoreux.
Sel d'argent.
Sel de potassium.
Sel de baryum.
Sel mercureux.
Éther éthylique (dioxybenzylhypophosphite d'éthyle).
Éther diacétyléthylique (dibenzoxacétylhypophosphite d'éthyle).

Acide oxybenzylhypophosphoreux.
Sel de baryum.
Dérivé acétylé (acide benzoxacétylhypophosphoreux).

Acide dioxyœnanthylhypophosphoreux.
Sel de potassium.
Sel de baryum.
Sel de plomb.

Dérivé acétylé (acide diœnanthyloxacétylhypophosphoreux).

Acide oxyœnanthylhypophosphoreux.

Sel de baryum.

Dérivé acétylé (acide œnanthyloxacétylhypophosphoreux).

Acide dioxyisoamylhypophosphoreux.

Sel de potassium.

Sel de baryum.

Dérivé acétylé (acide diisoamyloxacétylhypophosphoreux).

Acide oxyisoamylhypophosphoreux.

Sel de baryum.

Acide dioxycumylhypophosphoreux.

Sel de baryum.

Acide oxycumylhypophosphoreux.

Acide dioxysalicylhypophosphoreux.

Acide oxysalicylhypophosphoreux.

Acide tétroxyisobutylhypophosphoreux.

Sel de baryum.

Dérivé acide tétracétylé.

Acide oxyéthylhypophosphoreux.

Sel de baryum.

SUR L'ATMOSPHÈRE CONTENUE DANS LES SOLS AGRICOLES;

Par M. Th. SCHLOESING Fils.

Bien des phénomènes intéressant à un haut degré la végétation sont en relation étroite avec la composition de l'atmosphère contenue dans le sol. Ainsi, la formation des bicarbonates terreux dépend de la tension de l'acide carbo-

nique en contact avec les carbonates neutres ; la décomposition lente de diverses roches, source souvent précieuse de principes fertilisants, est facilitée par cet acide ; la nitrification varie avec la proportion du gaz oxygène dans le milieu où elle s'accomplit ; la réduction des nitrates et en général les actions microbiologiques dont le sol, normalement ou accidentellement, est le siège, la respiration des racines, sont subordonnées à l'absence ou à la présence du même gaz. Pour se rendre compte du degré d'intensité que ces importants phénomènes et d'autres encore doivent offrir dans les conditions naturelles, pour savoir si certains d'entre eux sont susceptibles de se produire, il est utile d'avoir des idées précises sur la composition des gaz du sol. On voit par là de quel profit peut être l'étude de ces gaz.

MM. Boussingault et Léwy en ont fait, il y a une quarantaine d'années, l'objet d'un Travail considérable ([1]). Ils ont montré que le sol renferme un mélange gazeux ne différant guère, le plus généralement, de l'air ordinaire que par la substitution à de l'oxygène d'une petite quantité d'acide carbonique, voisine en moyenne de 1 pour 100 ; d'où il résulte que l'oxygène gazeux est très largement répandu dans le sol. Ce fait capital a-t-il été perdu de vue ou l'a-t-on trouvé insuffisamment établi ? Ce qui est certain, c'est que, malgré la grande autorité des savants qui l'ont mis en lumière, il n'en a pas toujours été tenu compte, et que l'on a parfois envisagé non pas tant le sol proprement dit, mais le sous-sol pris seulement à quelques 20^{cm} ou 30^{cm} plus bas, comme un milieu dépourvu d'oxygène.

Il m'a paru intéressant d'entreprendre de nouvelles expériences sur la question, en évitant les légères critiques qu'on peut adresser à celles dont il vient d'être parlé.

Pour recueillir les gaz du sol, MM. Boussingault et

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXVII ; 1853.

Léwy pratiquaient un trou de 30cm à 40cm de profondeur, y plaçaient verticalement un tube terminé à sa partie inférieure par une pomme d'arrosoir, comblaient le trou en tassant la terre autour du tube, et, vingt-quatre heures après, la diffusion ayant dû rétablir l'atmosphère existant avant la fouille, aspiraient lentement par le tube un volume gazeux approchant d'ordinaire de 5lit à 10lit (1).

Cette manière d'opérer ne comporte certainement pas des causes d'erreur de nature à masquer le sens général des résultats; on est tenté pourtant de lui faire quelques reproches : l'émiettement du sol est capable d'activer la combustion de la matière organique et, par suite, d'exagérer la dose d'acide carbonique; l'air extérieur peut être aspiré à travers la terre ameublie; le volume gazeux de 5lit à 10lit est trop grand et peut comprendre du gaz qui n'était pas au voisinage de l'orifice inférieur du tube, mais qui s'y est rendu de points relativement éloignés, situés au-dessus ou au-dessous, par le chemin offrant le moins de résistance.

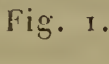
Je me suis proposé d'extraire les gaz du sol de manière à satisfaire tout spécialement aux conditions suivantes : ne modifier en rien la composition qu'ils présenteraient réellement à l'endroit et au moment où ils seraient prélevés, cela en évitant toute fouille; n'entraîner avec eux aucune trace d'air extérieur, et connaître exactement la profondeur d'où ils proviendraient.

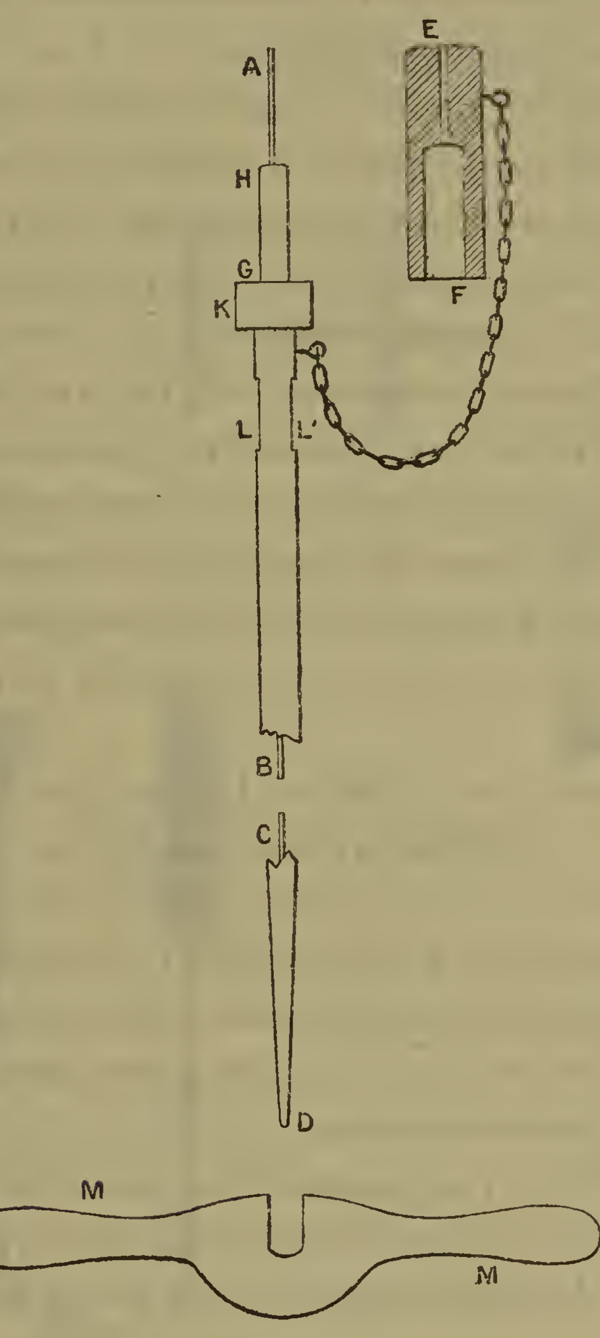
Pour remplir ce programme dans ses diverses parties, il suffit de puiser les gaz au moyen d'un tube rigide, enfoncé dans le sol à la profondeur voulue et ne laissant aucun passage libre entre sa surface extérieure et le sol, et de prélever un échantillon gazeux d'un volume aussi réduit que

(1) L'acide carbonique était dosé par barbotage du gaz dans l'eau de baryte; à cette détermination se joignait souvent celle de l'oxygène, faite sur un échantillon spécial du gaz par le pyrogallate de potasse.

possible (25^{cc} à 30^{cc} au maximum, purges comprises, dans mes expériences).

J'emploie à cet effet un tube d'acier qui mesure un peu plus de 1^{m} de long, 10^{mm} de diamètre extérieur et de $1^{mm},5$

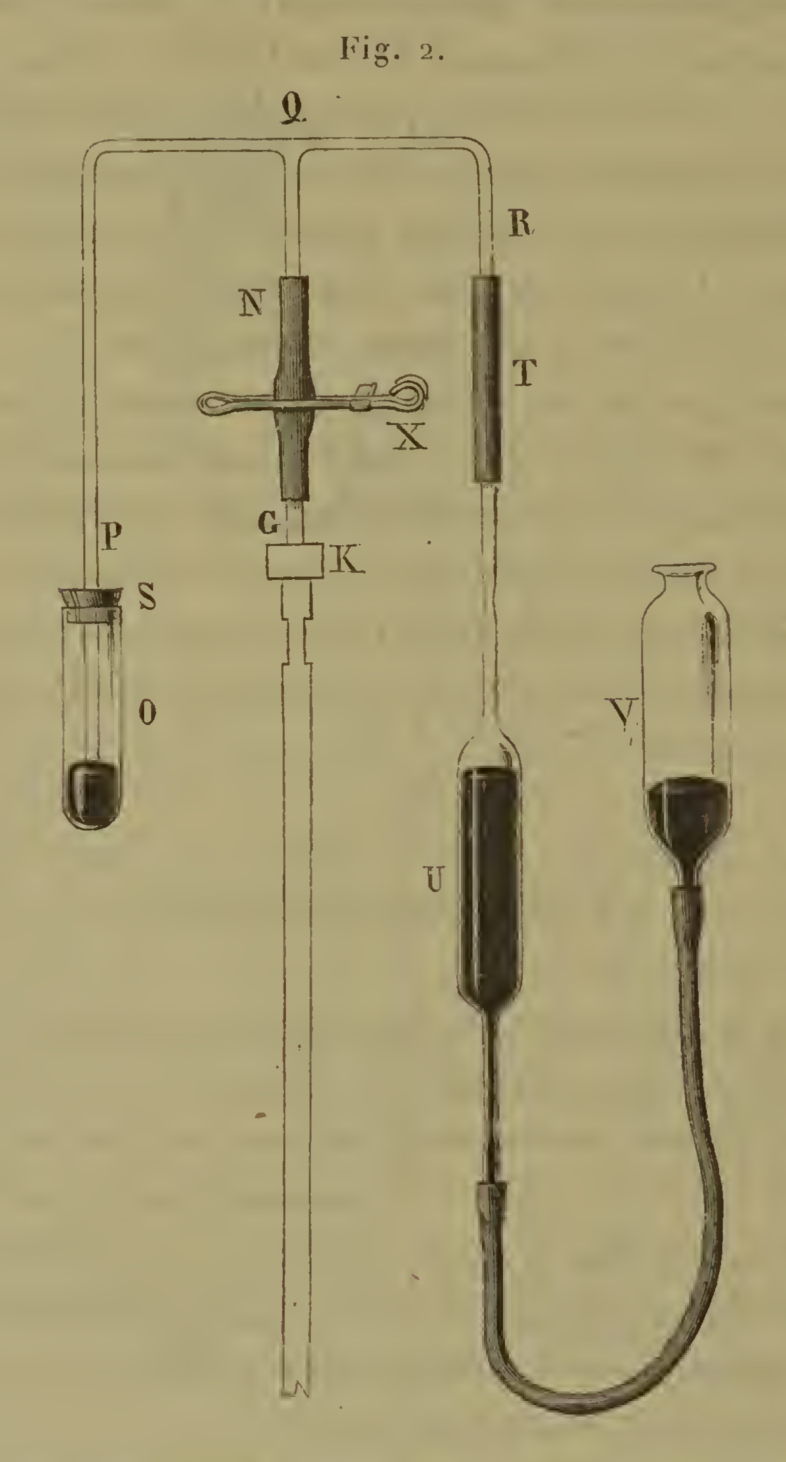

Fig. 1.



à 2^{mm} de diamètre intérieur, et dont une extrémité, celle qui doit pénétrer dans le sol, est légèrement conique sur une longueur de 25^{cm} à 30^{cm} ; cette partie conique présente, après l'enfoncement, un contact complet avec le sol et s'oppose ainsi à toute communication directe, le long du

tube, de l'orifice inférieur avec l'air extérieur. On évite l'obstruction du canal interne par les particules terreuses en y introduisant un fil d'acier qui pénètre à frottement. Ce fil ABCD (*fig.* 1) affleure le tube à son extrémité infé-

Fig. 2.



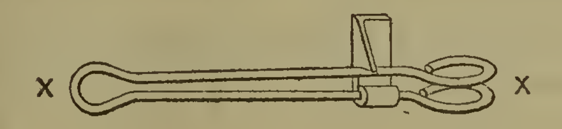
rieure D; il le dépasse d'environ 3^{cm} à l'autre extrémité, afin de pouvoir être aisément saisi quand il doit être enlevé.

Pour enfoncer le tube dans le sol, on coiffe sa partie supérieure d'une pièce cylindrique en acier EF, dans l'in-

térieur de laquelle s'engagent librement GH et HA, et qui vient reposer sur une rondelle d'acier K. Cette rondelle est solidaire du tube, qu'elle serre fortement et sur lequel elle a été posée chaude, comme une frette; elle est butée contre un épaulement présenté par le tube. En frappant sur la pièce EF, on chasse à la fois le fil et le tube, et celui-ci ne reçoit alors de chocs que sur la rondelle. Deux méplats L et L′ permettent de saisir le tube avec une clef MM, dont l'emploi est nécessaire pour le faire tourner autour de son axe et le tirer vigoureusement de bas en haut, quand on veut l'arracher de sols durs et compacts.

Lorsque le tube est enfoncé à la profondeur voulue, on en retire le fil, et l'on place immédiatement en H le caoutchouc N, *fig.* 2), appartenant au dispositif PQR et muni d'une pince X, qui est fermée (pince d'un modèle spécial, à cran de serrage, qu'on peut facilement ouvrir et fermer avec une seule main (*fig.* 3). Le système PQR comprend

Fig. 3.



les éléments suivants : PQR, tube de verre capillaire en forme de T; O, bout de tube fermé à sa partie inférieure et contenant un peu de mercure; S, bouchon de liège fermant incomplètement le tube O et servant simplement à suspendre O après P; T, caoutchouc; U, ampoule de verre contenant de 15^{cc} à 18^{cc} et présentant deux étranglements sur les parties étirées; V, réservoir de mercure communiquant avec U par un caoutchouc.

Veut-on faire une prise de gaz? On élève V au-dessus de U. L'air est chassé de U et sort par O, qui fonctionne comme une véritable soupape. Quand le mercure a rempli toute l'ampoule, on ouvre la pince X et l'on abaisse lentement V. Le gaz du sol est appelé en U. On aspire de cette

manière quelques centimètres cubes, qu'on rejette par O après avoir fermé la pince. Ayant ainsi purgé deux fois l'appareil avec 5^{cc} ou 10^{cc} de gaz au total, on abaisse peu à peu le réservoir V jusqu'à ce que le mercure se soit complètement retiré de l'ampoule. Celle-ci est alors fermée hermétiquement. Pour cela, sans la détacher de l'appareil, on étire ses extrémités, à l'endroit des étranglements, dans la flamme d'une lampe à alcool. Cette dernière opération est assez délicate ([1]).

Les ampoules, fermées sur le terrain au moment même de la prise, sont transportées au laboratoire, où leur contenu fait l'objet d'analyses eudiométriques.

Si, sans déplacer le tube d'acier, on prend deux ou trois échantillons au même point par ce procédé, on leur trouve une composition identique. C'est bien la preuve que les dispositions adoptées assurent le prélèvement du gaz dans les conditions cherchées, c'est-à-dire sans introduction d'air extérieur et sans mélange avec les couches gazeuses autres que celle où débouche le tube d'acier; car il est difficile de penser que ces causes d'erreur agissent d'une manière absolument constante lors de chaque prise.

En définitive, le procédé me semble très exact; il est en outre rapide, ce qui permet de multiplier les dosages. Après l'avoir appliqué à un assez grand nombre d'opérations, dont on verra plus loin les résultats, j'ai constaté, comme MM. Boussingault etLéwy, que tous les échantillons se composaient d'oxygène, d'acide carbonique et

---

([1]) On la facilite beaucoup en rendant la flamme bien visible par une addition de benzine à l'alcool de la lampe. Il est bon aussi, avant d'étirer le verre, de produire à l'intérieur de l'ampoule, par un abaissement convenable du réservoir, une notable diminution de pression. On empêche ainsi que le verre, une fois ramolli par la chaleur, ne se boursoufle et ne vienne à se crever. Quand on opère en rase campagne et qu'il fait du vent, on est obligé, pour fermer les ampoules, de se placer derrière un abri, consistant, par exemple, en une toile maintenue par des piquets.

d'azote (je n'y ai point trouvé de gaz combustible en quantité dosable à l'eudiomètre, même quand l'oxygène était relativement peu abondant), et que la somme des taux pour 100 d'oxygène et d'acide carbonique était toujours très voisine de 21, sauf dans quelques cas où l'acide carbonique existait à haute dose. Dès lors, j'ai cru pouvoir substituer à l'analyse eudiométrique des échantillons gazeux la seule détermination de l'acide carbonique, d'où l'on déduit par différence, avec une suffisante exactitude, le taux d'oxygène. Cette substitution simplifie beaucoup les manipulations. En effet, le dosage de l'acide carbonique est une opération très aisée en elle-même; de plus, on peut le faire sur place, sans avoir à fermer ni même à employer des ampoules. J'ai disposé dans ce but un petit appareil (*fig.* 4), qui est une adaptation à un besoin particulier d'un autre appareil dû à M. Schlœsing, mon père, et fréquemment en usage dans son laboratoire pour le dosage de l'acide carbonique ([1]).

A est une capacité en verre, située à l'intérieur d'un manchon plein d'eau, et soudée d'une part à un tube BC d'environ 6^{mm} de diamètre intérieur et d'autre part à un tube capillaire DE. Le tube BC est gradué, à partir de C comme origine, en centièmes du volume EAC, lequel est d'environ 12^{cc}; à sa partie inférieure, il est relié par un tuyau de caoutchouc avec un réservoir F, qui est représenté ci-contre dans sa position de repos, mais qu'on peut élever ou abaisser. G, H, K sont des tubes capillaires reliés entre eux par de très bons caoutchoucs L et M, qui portent des pinces; sur le tube G est fixé un tuyau de caoutchouc à vide N, capillaire, long de 40^{cm} ou 50^{cm}. Au tube H sont

([1]) Si l'on tenait à doser directement l'oxygène, on ajouterait très facilement à l'appareil qui va être décrit, à côté du récipient à dissolution de potasse, un tube renfermant un ou deux bâtons de phosphore avec un peu d'eau. J'ai couramment employé cette disposition dans d'autres recherches.

soudées à un angle droit la branche ED, dont nous avons parlé, et une autre branche O. Celle-ci plonge dans un peu de mercure que contient le tube P ; elle sert de soupape permettant la sortie des gaz, mais non leur entrée. Le tube K porte quelques traits gravés à sa partie inférieure ;

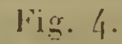


Fig. 4.

il est soudé au système des deux boules Q et R. La boule Q est pleine d'une dissolution concentrée de potasse ; elle renferme un certain nombre de bouts de tubes de verre destinés à augmenter la surface offerte par ce réactif quand il est employé, ainsi qu'on va le voir, à l'absorption de l'acide carbonique. Toutes les parties de l'appareil sont

fixées sur une planchette rectangulaire, de 19^{cm} sur 26^{cm}. Celle-ci forme une des six faces d'une boîte légère à laquelle elle est reliée par des charnières et que, dans les transports, on tient toujours par une poignée fixée à la face supérieure, de manière que la planchette reste à peu près verticale ([1]).

Lorsqu'on doit procéder à un dosage, on plante en terre un piquet sur lequel se monte rapidement la planchette; à côté du piquet on enfonce, à la profondeur voulue, le tube d'acier dont il a été parlé plus haut, et l'on adapte à l'extrémité supérieure de ce tube le caoutchouc N. Les pinces L et M étant fermées, on élève F jusqu'à ce que le mercure qui s'en écoule remplisse A et arrive vers D; pendant cette ascension, l'air que renfermait l'appareil a été éliminé par O. On purge le conduit NGE, en ouvrant la pince L, abaissant F, appelant en A du gaz venant du sol, puis fermant L et rejetant le gaz par O. Après deux purges semblables, qui ont employé au total une dizaine de centimètres cubes, on aspire en A le gaz qui sera analysé. A cet effet, on abaisse F jusqu'à ce que le mercure soit dans le tube BC très près de C; on ferme la pince L et l'on ouvre la pince M. On déplace peu à peu le réservoir F en l'appuyant légèrement contre la planchette pour

---

([1]) Voici encore quelques détails sur l'appareil:

La graduation du tube BC est répétée, derrière ce tube, sur un carton fixé à la planchette; en se servant des deux graduations à la fois, on peut lire convenablement le niveau du mercure dans le tube BC, alors même que ce tube n'est pas parfaitement vertical.

Chacune des pinces L et M est, à sa partie supérieure, engagée dans une sorte de guide qui l'empêche de se déverser latéralement quand on la manœuvre, ce qui pourrait causer la rupture des tubes de verre voisins.

Lorsqu'on a fini de se servir de l'appareil, on envoie un peu d'air en Q, de manière à y faire baisser sensiblement le niveau de la solution de potasse, et l'on ferme l'extrémité supérieure de R avec un bouchon de caoutchouc. On peut ensuite transporter l'appareil sans qu'il y ait danger que la solution de potasse s'engage dans le tube K et gagne le mesureur A.

lui donner plus de fixité, de façon à amener le niveau du mercure exactement en C, et l'on remarque à quel trait arrive alors la dissolution de potasse dans le tube capillaire K. Le gaz enfermé dans l'appareil se trouve sous une pression dont la différence avec la pression extérieure est représentée par la colonne de dissolution de potasse comprise entre le trait dont il vient d'être parlé et le niveau de la même dissolution dans la boule R.

Pour absorber l'acide carbonique, on élève F jusqu'à ce que le mercure arrive entre D et E. Le gaz se rend de A en Q. Il abandonne immédiatement son acide carbonique à la potasse. On le fait repasser en A, puis une seconde fois en Q pour le débarrasser des dernières traces d'acide; enfin on le fait revenir en A et l'on maintient F à une hauteur telle que la dissolution de potasse affleure, sur le tube K, le même trait que précédemment. Le gaz est alors à la pression où on l'avait amené avant l'absorption. On lit sur BC le niveau du mercure.

On doit s'assurer, au moment où l'on doit faire usage de l'appareil, que le tube mesureur A est légèrement humide; s'il ne l'est pas, on y introduit une petite quantité d'eau, qu'on rejette ensuite, mais qui laisse sur les parois internes de A une humidité suffisante. De cette manière, les gaz sont toujours, soit avant soit après l'absorption de l'acide carbonique, saturés de vapeur d'eau, et le chiffre lu en dernier lieu sur le tube BC représente le taux d'acide carbonique pour 100 du gaz extrait du sol, supposé saturé de vapeur à la température de l'expérience.

Dans le cours d'un dosage, la température du mesureur, qui en grande partie plonge dans de l'eau, ne peut varier sensiblement. Il n'y a pas d'erreur appréciable du chef de ces variations.

Mais dans la suite des expériences, lesquelles ont été exécutées à des époques très différentes, la température

du mesureur, qui est celle de l'air ambiant, a changé beaucoup; elle a oscillé entre 10° et 25° environ; exceptionnellement elle a atteint 0° et 30°. De là des variations notables pour la tension de la vapeur dans les gaz mesurés. Si l'on voulait rapporter à 100 de gaz sec les observations faites à 30° sur 100 de gaz saturé, on serait conduit à augmenter le taux d'acide carbonique d'environ $\frac{1}{25}$ de sa valeur. Quelques-uns des taux d'acide carbonique qu'on verra plus loin, ceux qui ont été obtenus par les journées les plus chaudes, devraient être accrus, *au plus,* dans cette proportion. Je n'ai pas cru utile de les corriger.

On aura remarqué qu'avec l'appareil décrit ci-dessus le gaz sur lequel porte réellement le dosage ne comprend pas seulement celui que renferme le tube mesureur de E en C avant l'absorption de l'acide carbonique, mais aussi la petite quantité qui reste dans le conduit capillaire KME au moment où, fermant la pince M après la seconde purge, on aspire en EAC le gaz du sol qui sera employé à l'analyse. D'autre part, on laisse dans le même conduit KME, lors de la lecture finale, du gaz qui appartient à celui qu'on a mesuré au début. Ces deux petites portions gazeuses que nous considérons dans le conduit KME étant sensiblement égales et ne contenant pas d'acide carbonique, on peut en faire abstraction. C'est pourquoi le volume du mesureur est limité en E et la graduation du tube BC est en centièmes du volume compris de E en C. En réalité les deux portions ne sont pas absolument égales, parce que les deux niveaux successifs de la dissolution potassique qui les limitent dans le tube K ne sont pas tout à fait identiques. Ces deux niveaux peuvent différer de 2^{cm} ou 3^{cm}, comprenant entre eux, dans le tube capillaire employé K, un volume de 10^{mmc} à 15^{mmc}, soit environ $\frac{1}{1000}$ du mesureur. Ainsi on fait porter réellement le dosage sur un volume gazeux tantôt plus grand tantôt plus petit que EAC de $\frac{1}{1000}$; il en résulte une erreur de $\frac{1}{1000}$ sur le

taux d'acide carbonique ; cette erreur est complètement négligeable.

Voyons maintenant les conditions et les résultats des expériences.

Les prises de gaz ont été faites généralement à deux profondeurs en chaque endroit, l'une (25^{cm}-30^{cm}) correspondant au sol, l'autre (50^{cm}-60^{cm}) au sous-sol. Chacun des échantillons pour lesquels est indiqué, dans le Tableau ci-contre, le taux d'oxygène, a été soumis à une analyse eudiométrique complète ; ceux dont le taux d'acide carbonique est seul indiqué ont été analysés sur place avec l'appareil dont il vient d'être parlé. Les taux d'azote ne sont pas mentionnés au Tableau ; ils se déterminent, lorsqu'on a dosé l'oxygène, en retranchant de 100 la somme de ce dernier gaz et de l'acide carbonique ; ils ont toujours été compris entre 76,8 et 80,0.

J'ai examiné des terres de labour, de constitutions et de cultures différentes, et des herbages. J'avais surtout pour but, au début de ces expériences, de voir si l'oxygène gazeux pouvait faire défaut dans les sols agricoles : aussi ai-je spécialement expérimenté sur des herbages qui n'avaient pas été retournés depuis de longues années et où, par suite, il semblait plus probable de rencontrer des maxima d'acide carbonique et des minima d'oxygène.

Tous les chiffres ci-après représentent des taux pour 100 en volume.

Terres de labour ou périodiquement retournées.

	Dates.	État du temps.	Profondeur.	Acide carbonique pour 100.	Oxygène pour 100.	Somme de l'acide carbonique et de l'oxygène.
I. Terre fumée vers le 10 juin, puis ensemencée de maïs vers le 15 juillet, au Pontel (Seine-et-Oise)..	26 juin	Temps très chaud et calme	30 cm	2,67	18,42	21,09
			60	0,20	20,71	20,91
	28 août	Temps chaud et calme	30	0,75	20,07	20,82
			60	1,02	20,13	21,15
				1,04	20,21	21,25
II. Champ de blé, à Neauphle (Seine-et-Oise)....	26 juin	Temps très chaud et calme	30	0,90	20,38	21,28
III. Champ de pommes de terre, contigu avec le précédent....... ..	26 juin	Temps très chaud et calme	30	0,96	20,19	21,15
IV. Terre plantée en asperges, à Neauphle..........	28 août	Temps chaud et calme	20	0,32	20,75	21,07
			40	0,38	20,71	21,09
			60	0,58	20,64	21,22
			(2 prises voisines)	0,67	20,64	21,31
	5 déc.	Temps très froid	1er point 25	0,2	»	»
			1er point 55	0,2	»	»
			2e point 30	0,1	»	»
			2e point 55	0,15	»	»

Terres de labour ou périodiquement retournées (suite).

	Dates.	État du temps.	Profondeur.	Acide carbonique pour 100.	Oxygène pour 100.	Somme de l'acide carbonique et de l'oxygène.
V. Champ de trèfle, au Mesnil-Aumont (Calvados)	28 sept.	Temps frais, vent	25 cm	0,75	»	»
			45	0,7	»	»
VI. Champ de trèfle, à Neauphle	5 déc.	Temps très froid	25	0,17	»	»
			50	0,35	»	»
			75	0,45	»	»
VII. Potager, terre plantée en choux, au Mesnil-Aumont	30 sept.	Temps frais, vent	30	0,8	»	»
			60	1,0	»	»
VIII. Potager, terre nue, au même lieu	26 sept.	Temps frais, vent	25	0,5	»	»
			50	0,65	»	»
	30 sept.	Temps frais, vent	30	0,6	»	»
			60	0,9	»	»
IX. Terre labourée, au même lieu	29 sept.	Temps frais, vent	25	0,7	»	»
	30 sept.	Temps frais, vent	30	0,8	»	»
			60	0,7	»	»

Terres diverses.

	Dates.	État du temps.	Profondeur.	Acide carbonique pour 100.	Oxygène pour 100.	Somme de l'acide carbonique et de l'oxygène.
X. Bruyère, au Clapier (Calvados)	23 sept.	Temps frais, un peu de vent	20	0,1	»	»

Terres diverses (suite).

	Dates.	État du temps.	Profondeur.	Acide carbonique pour 100.	Oxygène pour 100.	Somme de l'acide carbonique et de l'oxygène.
XI. Terrain sableux, portant quelques ajoncs et de l'herbe, à Bièvres (Seine-et-Oise)...........	1er avril	Temps frais, vent	30^cm^	1,3	»	»
			60	1,5	»	»
XII. Terrain sableux, formé de grès et recouvert d'un peu d'herbe, à Saint-Chéron (Seine-et-Oise)...	7 avril	Temps frais, pluie	1er point 30	0,35	»	»
			2e point 20	0,1	»	»
			2e point 40	0,2	»	»

Herbages ou terres n'ayant pas été retournées depuis longtemps.

	Dates.	État du temps.	Profondeur.	Acide carbonique pour 100.	Oxygène pour 100.	Somme de l'acide carbonique et de l'oxygène.
XIII. Herbage au Mesnil-Aumont.	8 juin	Temps chaud et calme	35	3,54	18,02	21,56
	26 sept.	Temps frais, vent sensible	30	0,9	»	»
			55	1,35	»	»
XIV. Autre herbage au même lieu.	26 sept.	Temps frais, vent sensible	20	0,65	»	»
			40	0,95	»	»
XV. Herbage à Barbery (Calvados).	8 juin	Temps chaud et calme	30	8,79	14,33	23,12
			60	8,80	13,21	22,01
	24 sept.	Temps frais, vent sensible	25	0,45	»	»
			50	1,40	»	»

Herbages ou terres n'ayant pas été retournées depuis longtemps (suite).

	Dates.	État du temps.	Profondeur.	Acide carbonique pour 100.	Oxygène pour 100.	Somme de l'acide carbonique et de l'oxygène.
XVI. Herbage au Mesnil-Touffray (Calvados)................	23 sept.	Temps frais, un peu de vent	15 cm	0,5	»	»
			25	0,8	»	»
XVII. Autre herbage au même lieu.	23 sept.	Temps frais, un peu de vent	25	0,5	»	»
XVIII. Pré au Pontel (Seine-et-Oise)........................	26 juin	Temps très chaud et calme	30	1,15	20,09	21,14
			60	»	20,98	20,98
	28 août	Temps chaud et calme	15	0,41	20,57	20,98
			35	0,72	20,14	20,86
			50	1,64	18,36	20,00
	5 déc.	Temps très froid	25	1,6	»	»
			40	1,45	»	»
XIX. Pré à la Gouttière (Seine-et-Oise). Terrain fortement en pente, dont la partie inférieure forme le fond d'un vallon. Sol très humide et très riche en matière organique........................	26 juin	Temps très chaud et calme	30 (2 prises voisines)	9,44	13,52	22,96
				9,61	13,52	23,13
			65	0,22	20,76	20,98
	2 sept.	Temps chaud et calme	20 (2 prises voisines)	7,62	13,90	21,52
				5,86	15,78	21,64
			30 (2 prises voisines)	10,67	10,56	21,23
				11,39	10,09	21,48
			50 (2 prises voisines)	3,36	17,56	20,92
				3,72	16,90	20,62
	5 déc.	Temps très froid	1er point 25	1,25		
			2e point 25	1,35		

Herbages ou terres n'ayant pas été retournées depuis longtemps (suite).

	Dates.	État du temps.		Profondeur.	Acide carbonique pour 100.	
XX. Herbage à Moulines (Calvados), situé au fond d'un vallon où coule un fort ruisseau.......	24 sept. 1889	Temps frais, un peu de vent	A.	25 cm	2,3	
				50	2,95	
				60	3,05	
			B.	25	1,2	A 30^m de distance de A, et à une cote plus élevée de 2^m.
				50	1,8	
				60	2,0	
	30 sept. 1890	C, D, E, F et G sont des points situés sur une même section transversale du vallon et laissant entre eux des intervalles d'une vingtaine de mètres; C et D sont sur un versant, E au fond F et G sur l'autre versant. H, K et L sont trois points à la même cote	C.	25	5,1	A 2^m au-dessus du fond.
			D.	25	2,6	A 1^m au-dessus du fond.
			E.	25	1,6	Au fond.
			F.	25	2,1	A 1^m au-dessus du fond.
			G.	25	2,0	A 2^m au-dessus du fond.
			H.	25	3,0	
			K.	25	3,0	A 0^m,60 de H, même cote.
			L.	25	2,3	A 30^m de K, même cote.

Herbages ou terres n'ayant pas été retournées depuis longtemps (suite).

	Dates.	État du temps.	Profondeur.		Acide carbonique pour 100.	
XXI. Pré à la Gouttière (le même).	8 oct.	Temps frais, un peu de vent, pluie	A.	25 cm	7,2	
			B.	25	5,1	A une distance de 10m de A, à la même cote.
				35	5,0	
			C.	25	0,75	A une distance de 20m de A, à une cote plus élevée de 1m.
				40	1,0	
			D.	30	0,7	A une distance de 30m de A, à une cote plus élevée de 2m.
				50	1,0	

Les chiffres qui précèdent mettent en lumière un certain nombre de faits intéressants.

1° L'oxygène existe normalement dans l'atmosphère des sols en large proportion. Tel est le fait principal qu'il s'agissait de vérifier.

Il convient de spécifier dans quelles conditions ce fait se trouve ici constaté. Les analyses ci-dessus ont porté chacune sur un volume de 12^{cc} à 20^{cc} de gaz. Ce qui est démontré, c'est que, si l'on prend au hasard un tel volume de gaz dans un sol sain et à une profondeur ne dépassant pas 60^{cm}, on le trouve abondamment pourvu d'oxygène. Mais est-on autorisé à conclure que dans le même sol il n'existe aucune portion de l'atmosphère, si petite qu'on voudra, d'où l'oxygène soit absent? On peut être conduit à se poser cette question, en considérant que, lorsqu'on sème dans des milieux appropriés des particules du sol, elles sont capables d'y produire des fermentations anaérobies. Il serait possible que ces fermentations s'accomplissent aussi dans les sols et que par suite il s'y rencontrât, en des espaces très limités sans doute, par exemple à l'intérieur de parcelles de matière organique, des atmosphères non oxygénées. Cette opinion a été exprimée. Mes expériences ne permettent pas de décider si elle est exacte. Je rappellerai seulement que, dans les échantillons de gaz que j'ai analysés d'une façon complète, je n'ai point trouvé de gaz combustible en quantité dosable à l'eudiomètre, alors même que l'oxygène était relativement peu abondant et l'acide carbonique en forte proportion. De là une certaine probabilité pour que les phénomènes de fermentation anaérobie, s'il s'en produit dans les sols, y soient fort limités.

Dans des conditions spéciales, par exemple à la suite de pluies prolongées qui ont délayé les particules terreuses et en ont fait une sorte de pâte imperméable à l'air, il y a sans doute des sols qui peuvent être accidentellement

privés de gaz oxygène. Il y en a même dont l'atmosphère interne doit être ordinairement réductrice, puisqu'on y trouve du sulfure de fer provenant de la décomposition des sulfates. Mais ce sont là des cas qu'on ne rencontre qu'exceptionnellement dans la pratique agricole; et il n'en peut pas être autrement, car un sol non aéré devient rapidement impropre à la vie végétale.

2° Très généralement, l'atmosphère gazeuse des terres de labour, jusqu'à la profondeur de 60^{cm}, contient à peine 1 pour 100 d'acide carbonique et environ 20 pour 100 d'oxygène (terres de I à IX). MM. Boussingault et Léwy étaient arrivés à des résultats du même ordre.

Les terres qui n'ont pas été retournées depuis longtemps donnent d'ordinaire des chiffres notablement supérieurs pour le premier gaz et inférieurs pour le second. Ces terres sont en effet plus compactes et opposent au renouvellement des gaz, par échange avec l'air extérieur, une plus grande résistance. J'en ai rencontré d'où il était difficile d'extraire les quelques centimètres cubes nécessaires à une analyse, même en produisant une aspiration de 20^{cm} à 25^{cm} de mercure.

3° Les taux d'acide carbonique les plus élevés correspondent aux époques les plus chaudes et aux temps les plus calmes (I, 26 juin; XIII, 8 juin; XV, 8 juin; XIX, 26 juin et 2 septembre). En effet, la combustion lente de la matière organique, à laquelle certainement concourent des micro-organismes, est particulièrement active aux températures qui favorisent le développement de ces êtres. De plus, le calme de l'air extérieur permet aux gaz un séjour plus prolongé dans le sol et, par suite, un enrichissement plus prononcé en acide carbonique. Le vent est une cause de variation très sensible pour la composition de ces gaz. La pression qu'il exerce sur le sol doit, en bien des cas, y faire pénétrer l'air, surtout dans les couches superficielles, en proportion considérable.

4° La proportion d'acide carbonique augmente, d'ordinaire, dans les sols avec la profondeur. Cette répartition du gaz carbonique paraît presque nécessaire, puisque près de la surface l'atmosphère interne est constamment diluée par de l'air extérieur, en vertu de la diffusion, et qu'en outre, dans les couches inférieures, ne parviennent que des gaz ayant déjà traversé les couches superficielles. Aussi est-il curieux de voir le contraire se produire. On l'a nettement constaté dans les diverses observations faites le 26 juin et le 2 septembre (I, 26 juin, XVIII, 26 juin; XIX, 26 juin et 2 septembre). On peut en donner l'explication suivante : à la suite d'une période de vents qui, aidés parfois de variations barométriques, ont renouvelé jusqu'à une certaine profondeur l'atmosphère interne, surviennent de fortes chaleurs accompagnées de calme; la production de gaz carbonique devient bien plus grande dans le sol, plus chauffé et pourvu de matière organique plus abondante et surtout plus oxydable qu'elle ne l'est dans le sous-sol; en outre, le temps étant calme, les échanges avec l'air extérieur sont restreints; par suite, l'atmosphère s'enrichit rapidement en acide carbonique dans la couche supérieure, surtout si celle-ci est convenablement humide, et pendant un certain temps se présente le phénomène signalé.

5° D'une époque à l'autre, la composition de l'atmosphère d'un même sol peut subir des variations considérables. On le voit par bien des exemples dans le Tableau qui précède (I, XIII, XV, XVIII).

A un moment donné, cette composition est variable d'un point à un autre d'une même pièce de terre. La variation, très marquée, comme on va le voir, entre des points de cotes différentes sur un sol incliné, est sensible aussi entre deux points de même cote, dès que ces points sont éloignés les uns des autres de 10^{m}, 20^{m}, 30^{m} (XX, XXI). Aussi me suis-je toujours appliqué, sauf les cas pour lesquels il

ressort des indications du Tableau qu'il a été procédé autrement, à opérer à très peu près aux mêmes endroits sur chaque terre, lorsqu'à plusieurs reprises j'y allais prélever des échantillons. Les variations constatées aux diverses époques ne sont donc pas imputables à des changements dans les emplacements où les échantillons ont été prélevés.

6° Toutes choses égales d'ailleurs, et en particulier la profondeur, la composition de l'atmosphère interne paraît susceptible de varier notablement dans une même pièce de terre avec la cote des divers points. Les dosages exécutés sur le pré XX et l'herbage XXI sont très instructifs à cet égard. Ils montrent dans les sols aboutissant à des fonds de vallon tantôt une accumulation relative de l'acide carbonique vers les parties basses, tantôt une distribution inverse du même acide. De tels faits se conçoivent aisément si l'on admet, comme il paraît bien naturel, que l'atmosphère peut se déplacer dans les sols en vertu des différences de densité qu'elle présente presque toujours avec l'air extérieur et s'écouler, le plus souvent en descendant mais aussi parfois en montant, le long des pentes, en appelant cet air à sa place. Précisons ces idées.

Considérons dans un terrain incliné une couche gazeuse à $0^m,30$ de profondeur, ayant une température de 18°, saturée de vapeur d'eau et contenant 2,5 pour 100 d'acide carbonique; la hauteur barométrique étant de $0^m,760$, sa densité sera de 0,943. Supposons que l'air extérieur ait une température de 25° et un état hygrométrique de $\frac{80}{100}$; sa densité sera de 0,908. Ce sont là des circonstances qui se rencontrent aisément. L'interposition du sol entre l'air et la couche considérée oppose un obstacle à leur mélange. S'il n'en était pas ainsi, la composition des gaz du sol ne différerait pas de celle de l'atmosphère normale, ce qui est démenti par tous les dosages effectués. Ne pouvant se mêler immédiatement, l'air et la couche intérieure

glissent l'un sur l'autre; celle-ci, qui est la plus lourde, se rend vers les points les plus bas, comme il arrive pour deux liquides qui ne se mélangent pas, et est remplacée aux points plus élevés par de l'air extérieur. Supposons au contraire que, la couche dont il s'agit restant dans les mêmes conditions que plus haut, lesquelles lui assignent la densité de 0,943, l'air extérieur soit à 8° avec un état hygrométrique de $\frac{50}{100}$ et ait, par suite, une densité de 0,969; le mouvement inverse se produira et l'air extérieur s'introduira dans le sol par les points les plus bas. Ces phénomènes ne se passent peut-être pas avec régularité sur de très grandes étendues, mais par des dosages exécutés en des points distants entre eux de 10^m, 20^m ou 30^m on les observe, le premier surtout qui doit être le plus fréquent, avec assez de netteté.

La variation du taux d'acide carbonique dans l'atmosphère du sol suivant les pentes peut d'ailleurs tenir à d'autres causes. Ainsi l'humidité est, en général, plus forte aux points les plus bas. Par un temps sec, la combustion de la matière organique, source de l'acide carbonique, pourra diminuer en des points plus élevés, par suite de l'insuffisance de l'humidité, laquelle est un facteur de cette combustion. Par un temps humide, au contraire, l'afflux de l'eau dans les parties inférieures s'opposera à l'échauffement du sol et atténuera ainsi la combustion. Il peut arriver aussi que la partie basse d'un terrain, formant par exemple un fond de vallon, soit relativement abritée du vent; l'air y étant moins agité, le renouvellement de l'atmosphère interne y sera moindre que sur le versant recevant le vent et l'acide carbonique sera plus abondant dans cette atmosphère [1].

---

[1] M. E. Risler veut bien me communiquer les résultats inédits de dosages d'acide carbonique dans l'atmosphère du sol, qu'il a exécutés en 1872-73 à Calèves (Suisse), sur une terre de jardin, par la méthode

D'après ce qui précède, il semble utile d'introduire parmi nos notions sur l'atmosphère du sol celle de mobilité, remplaçant l'idée de repos qu'implique l'expression, souvent employée, d'atmosphère confinée. Les nappes d'eau sont beaucoup moins mobiles que les gaz; elles cheminent néanmoins dans le sol. Les nappes gazeuses doivent s'y mouvoir bien davantage; elles tendent à le faire sous

---

de MM. Boussingault et Léwy. Les gaz étaient puisés au moyen de deux tubes installés à poste fixe et descendant, l'un à $0^m,25$ et l'autre à 1^m de profondeur. La température du sol était notée, ainsi que l'intensité du vent; on distinguait pour cette intensité trois degrés, marqués par 1, 2, 3.

			A $0^m,25$ de profondeur.		A 1^m de profondeur.		
			Acide carbonique pour 100.	Température du sol.	Acide carbonique pour 100.	Température du sol.	Intensité du vent.
1872.	Septembre	9	1,075	20°,8	»	»	»
	»	10	»	»	2,060	18,1	2
	Octobre	8	0,723	14,1	»	»	2
	Novembre	15	0,482	6,8	0,946	10,0	2
	»	23	0,558	8,5	1,885	9,6	1
1873.	Février	17	0,095	3,0	0,358	5	3
	»	25	0,269	7,8	0,596	6,0	»
	Mars	3	0,342	8,0	0,531	7,0	1
	»	16	0,383	7,3	0,670	8,6	2
	»	25	0,476	10,0	0,684	9,3	2
	Avril	8	0,415	8,8	0,876	11,0	3
	»	23	0,723	13,8	0,948	12,0	2
	Mai	2	0,583	11,6	1,025	10,6	3
	»	15	0,814	14,7	0,995	13,6	1
	»	24	0,544	17	1,549	14,0	3
	Juin	4	»	»	1,736	14,8	»
	»	9	0,775	20,4	1,237	15,5	3
	»	25	1,130	19,1	»	»	2
	»	26	»	»	2,056	17,0	2
	Juillet	15	0,369	19,7	1,830	19,3	3
	»	23	0,545	24,2	1,796	18,5	2
	Août	8	»	»	1,754	20,9	1
	»	15	0,484	23,4	1,256	19,9	2

On peut tirer de ces chiffres plusieurs moyennes de nature à mettre en évidence l'influence de la température et de l'intensité du vent sur

l'influence des causes multiples qui produisent leurs incessantes variations de température, de pression et de composition chimique.

ONDES STATIONNAIRES ET DIRECTION DE LA VIBRATION DE LA LUMIÈRE POLARISÉE;

PAR M. OTTO WIENER.

Présenté, par extrait, à la 62e réunion des Physiciens et Médecins allemands en 1889.

(Traduit par M. BOUASSE.)

Par l'étude des ondes électrodynamiques dans l'atmosphère, Hertz [1] a déterminé d'une manière simple le changement de phase des ondes électriques produit par la réflexion. Il faisait interférer les ondes incidente et réflé-

---

la richesse en acide carbonique de l'atmosphère du sol en un point donné.

Moyenne des taux pour 100 d'acide carbonique.

		A 0m,25 de profondeur.	A 1m de profondeur.
Pour les cinq températures	les plus basses......	0,37	0,57
	les plus élevées.....	0,65	1,74
Pour toutes les observations	d'octobre à mars...	0,42	0,97
	d'avril à septembre	0,68	1,42
Pour les vents d'intensité	1....................	0,57	1,29
	2....................	0,62	1,30
	3....................	0,46	1,14

L'influence de la température a été très marquée. Celle de l'intensité du vent n'a guère été sensible à 1m de profondeur; elle l'a été assez peu à 0m,25. Il est vrai que la station où les observations ont été faites, était abritée par des hauteurs voisines contre les vents les plus forts.

(1) HERTZ, *Wied. Ann.*, t. XXXIV, p. 609; 1888.

chie et soumettait à l'expérience les ondes stationnaires résultantes.

La question correspondante d'Optique, à savoir le changement de phase produit par la réflexion normale, n'avait pas encore reçu de solution précise : comme cette question m'avait déjà longuement occupé, les expériences de Hertz réveillèrent en moi le désir d'y apporter une réponse catégorique, en procédant comme Hertz et en utilisant les ondes stationnaires.

Les *ondes stationnaires lumineuses* ont été jusqu'ici inabordables à l'expérience : je cherchai le moyen de les y soumettre. Pour l'examen des ondes électrodynamiques, Hertz employait un circuit dans lequel il intercalait un excitateur à étincelles ; pour l'étude des ondes stationnaires de l'air, Kundt utilisait une poudre très légère ; la question était de trouver un phénomène convenable qui permît en un point donné de mettre en évidence le mouvement lumineux.

De tous les procédés connus pour rendre objectivement perceptible un mouvement lumineux, tels que l'action calorifique, la fluorescence, l'illumination de fumées et l'action photographique, c'est ce dernier que je jugeai le plus convenable.

Les plaques ordinaires à la gélatine ne peuvent aucunement servir. Car, sans parler de leur opacité, leur épaisseur s'évalue en centièmes de millimètre [1], tandis que la distance de deux nœuds ou de deux ventres consécutifs des ondes stationnaires se compte en dixièmes de micron.

Il entre donc une centaine de longueurs d'onde dans l'épaisseur de la couche de gélatine. Si l'on soumettait cette plaque à l'action d'un système d'ondes stationnaires et que l'on observât après le développement, on obtien-

---

(1) D'après une donnée d'Eder, *Traité complet de Photographie*, t. III, p. 195 ; 1886.

drait superposés en chaque point les effets d'une centaine d'ondes élémentaires, et la plaque serait uniformément noircie. Une étude des ondes stationnaires n'est évidemment possible que si leur action s'exerce sur un milieu dont l'épaisseur soit une petite fraction de la longueur d'onde.

La première question était donc de chercher s'il était possible d'obtenir *une couche transparente sensible dont l'épaisseur fût suffisamment faible vis-à-vis de la longueur d'onde.*

J'étudiai alors la bibliographie photographique et je rencontrai par hasard dans la Daguerréotypie des observations qui me firent penser que les ondes stationnaires avaient joué déjà un certain rôle dans les phénomènes photographiques.

On sait qu'un daguerréotype s'obtient en recouvrant d'une mince couche d'iodure la surface d'une plaque d'argent. Les auteurs considèrent la sensibilité de la plaque comme liée à sa coloration ([1]). Cette coloration dépend des phénomènes d'interférence et, par conséquent, de l'épaisseur de la couche d'iodure. Il en est de même de l'état vibratoire à la surface de l'iodure; car les ondes stationnaires sont produites par l'interférence de la lumière incidente et réfléchie sur l'argent : elles peuvent donc influer sur la sensibilité des daguerréotypes.

Le seul auteur qui, à ma connaissance, ait nommément employé les ondes stationnaires à l'éclaircissement de certains phénomènes est Zenker. Dans son *Traité de Photochromie* ([2]), il cherche à expliquer la production des couleurs naturelles au moyen d'une lame de chlorure d'argent en se servant des ondes stationnaires. Les doutes sur ce point par Schultes-Sellack ([3]) n'ont pas, à ma con-

---

([1]) EDER, *loc. cit.*, t. II, p. 69.
([2]) W. ZENKER, *Manuel de Photochromie*, p. 77; 1868.
([3]) SCHULTES-SELLACK, *Pogg. Ann.*, t. CXLIII, p. 449; 1871.

naissance, encore été levés. Il serait d'un haut intérêt de savoir jusqu'à quel point l'étude des ondes stationnaires faciliterait la solution du problème de la photographie en couleur.

Revenons au problème que nous avons posé ci-dessus : l'obtention d'une couche très mince et sensible. Une revision de la bibliographie photographique et les conseils des hommes spéciaux m'ont conduit à trois solutions différentes. La meilleure est l'obtention d'une pellicule de collodion au chlorure d'argent, dont l'épaisseur soit de $\frac{1}{20}$ à $\frac{1}{40}$ de la longueur d'onde de la lumière jaune du sodium sans qu'il en résulte un préjudice trop notable pour la sensibilité.

Je me suis surtout servi de pareilles pellicules dans la suite de ce travail, et je commencerai (§ 1) par la description de leur mode d'obtention et de leurs propriétés; je passerai rapidement sur les deux autres procédés. Puis viendra (§ 2) une étude simple des ondes stationnaires; et, comme cette étude prête à certaines critiques, une série d'expériences (§ 3) sera constituée pour montrer que sans aucun doute, du moins je le pense, ce sont bien les ondes stationnaires qui se trouvent mises en évidence.

Cette base posée, il se présente plusieurs questions à résoudre. D'abord quel est le changement absolu de phase produit par réflexion normale; ce qu'on déduira de la position des nœuds et des ventres de l'onde stationnaire (§ 4); quelle est la position de la vibration dans la lumière polarisée : *l'interférence de deux ondes polarisées qui se croisent à angle droit* (§ 5) conduira à la solution de cette deuxième question.

On dira ensuite (§ I) comment se trouve résolu le problème qui a divisé Fresnel et Neumann, et enfin (§ II) on traduira ces résultats dans le langage de la théorie électromagnétique de la lumière.

En ce qui touche les difficultés techniques de ce travail, j'ai été aidé par M. A. Hruschka, photographe, de la manière la plus intelligente et la plus dévouée. Je lui en témoigne ici même toute ma gratitude.

§ 1. Les couches sensibles minces.

I. — La pellicule de collodion sensible.

a. Préparation. — On se procure du collodion au chlorure d'argent ([1]) en solutions séparées dont l'une contient l'argent, l'autre les chlorures. On étend une petite quantité de chacune de ces solutions de quinze ou vingt fois son volume d'un mélange à volume égal d'alcool et d'éther. On mélange à volume égal les solutions étendues, dans la chambre obscure. Le liquide étant ainsi préparé, on en verse deux gouttes sur une plaque de verre. La solution sèche rapidement et laisse une mince pellicule. Pour l'obtenir aussi égale que possible, on use de l'artifice suivant. On prend une seconde glace ayant à peu près les mêmes dimensions. On verse la solution sur l'une d'elles, on la recouvre avec l'autre; le liquide se répand entre elles par capillarité et remplit complètement l'intervalle; on les sépare vivement, on retourne la glace supérieure et on la place horizontalement. Après évaporation, il reste une couche ayant à peu près partout la même épaisseur.

b. Propriétés des pellicules. — Ces pellicules de collodion satisfont à toutes les conditions requises.

Premièrement, *la pellicule est complètement transparente.* Une glace qui en est recouverte ne peut pas être distinguée à l'œil nu d'une autre qui ne porte rien. Ce fait est aisé à comprendre, car la solution étendue qui sert à l'obtention de la pellicule, soumise un instant à la lumière, ne se distingue aucunement d'une solution incolore quel-

---

([1]) Je l'achète à Berlin, chez Schippang et Cie.

conque. Elle possède les caractères d'une véritable dissolution et non d'une émulsion.

Secondement, *cette pellicule a toute la finesse désirable*. Pour donner un exemple, trois gouttes ($0^{cc},09$) d'une solution de collodion étendue dix-neuf fois suffisent pour couvrir deux glaces de 35^{cq}. Il en résulte *une pellicule d'épaisseur à peu près égale à $\frac{1}{30}$ de la longueur d'onde de la lumière du sodium*.

Un procédé optique très simple nous fournit des renseignements sur cette épaisseur [1]. On enlève avec un petit morceau de bois mou une bande de la pellicule, on place dessus une seconde glace et l'on dispose le tout normalement à un faisceau de lumière jaune de la soude. On presse les deux plaques de façon qu'il se produise entre elles un coin d'air donnant lieu à un système de franges d'interférence. Par une pression convenable, on rend ces franges normales à la ligne de séparation des portions de la glace couverte et non couverte de collodion. Sur cette ligne, on remarque un petit déplacement du système de franges. S'il est plus petit qu'une largeur de frange [2], il est déduit immédiatement de l'observation : on l'évalue en fraction de largeur de frange et l'épaisseur de la pellicule est exprimé par la même fraction d'une demi-longueur d'onde du sodium (λ_{Na}). Dans l'exemple précédent, ce déplacement était de $\frac{\lambda_{Na}}{15}$; l'épaisseur qui s'en déduit est de $\frac{\lambda_{Na}}{30}$.

Ce résultat ne peut surprendre, si l'on réfléchit à la petite quantité de matière solide employée pour obtenir la couche.

1^{cc} de la solution étendue contient à peu près 25^{mgr} de substances solides. On emploie $0^{cc},09$ de cette solu-

---

(1) O. WIENER, *Wied. Ann.*, t. XXXI, p. 632; 1887.

(2) O. WIENER, *loc. cit.*, p. 633 et 636.

tion étendue dix-neuf fois; ces $0^{cc},09$ en contiennent donc $0,09\,\frac{25}{19}$ milligramme $= 0^{mgr},12$. Si le poids spécifique de la pellicule est 1, son volume est de $0^{mmc},12$; elle couvre deux plaques de 35^{cq}, c'est-à-dire une surface de 7000^{mmq}; son épaisseur est de $\frac{0,12}{7000}$ ou à peu près 20.10^{-6} millimètres; c'est-à-dire $\frac{1}{30}\,\lambda_{Na}$, résultat fourni par l'observation des franges.

Il est vrai que le poids spécifique de la couche pourrait être plus grand que l'unité et partant l'épaisseur plus faible. Ce qui précède tend seulement à prouver que l'épaisseur d'une semblable couche de collodion n'est certainement qu'une petite fraction de longueur d'onde.

Cependant la pellicule conserve une *sensibilité* très suffisante pour ce genre de recherches. Si l'on place dessus un écran percé, une lampe électrique à arc en produit, après quelques minutes de pose, une empreinte d'abord invisible que l'on pourra révéler par des procédés chimiques convenables. Dans les recherches suivantes, où la lumière est affaiblie par son passage au travers d'une fente et d'un prisme, on doit prolonger tout naturellement le temps de pose, qui est en moyenne de vingt à trente-cinq minutes.

Comme révélateur, on employait un mélange préparé depuis peu de parties égales d'une solution à 2 pour 100 de nitrate d'argent dans l'eau et d'une solution de pyrogallol, contenant 1^{gr} de pyrogallol et $1^{gr},3$ à $1^{gr},5$ d'acide citrique pour 300^{cc} d'eau.

La solidité de la pellicule est beaucoup augmentée par une couche protectrice de gélatine encore plus mince que la première; on l'obtient aussi avec quelques gouttes d'une solution aqueuse très étendue de gélatine. Pour diminuer le frottement des deux plaques l'une sur l'autre quand on les sépare (*comparer* p. 391), on doit ajouter 30 à 50 pour 100 d'alcool; sans cette précaution, la couche de collodion pourrait souffrir quelque dommage dans la préparation de la pellicule de gélatine.

II. — Autres manières d'obtenir une couche mince sensible.

Comme on l'a rappelé, Daguerre recouvrait une plaque d'argent d'une couche sensible d'iodure, que l'on sait être entièrement mince. Pour appliquer ce procédé aux expériences actuelles, il suffit d'amincir aussi la lame d'argent; dans ce but, on précipite chimiquement sur une glace une pellicule d'argent qu'on transforme ensuite en iodure. Ce procédé a été employé avec succès dans les premiers essais.

Un autre procédé m'a été gracieusement communiqué par M. le professeur Rose. Il consiste à sensibiliser la surface d'une couche homogène d'iodure d'argent par une solution de nitrate; il a été utilisé dans quelques expériences et a donné de bons résultats.

Ces dernières méthodes présentent cet inconvénient que les couches sensibles ont des surfaces limites relativement très réfléchissantes; aussi a-t-on donné la préférence à la première.

§ 2. Première expérience, qui met en évidence les ondes stationnaires le plus simplement possible.

Pour faire comprendre cette expérience, je présenterai d'abord les considérations suivantes. J'emploierai ici, pour simplifier l'exposition comme dans de pareilles circonstances, aux paragraphes ultérieurs, les expressions usitées dans la théorie mécanique de la lumière.

Au voisinage d'un miroir sur lequel tombe normalement un faisceau parallèle de lumière homogène, se propagent les ondes incidente et réfléchie; elles sont de directions opposées et doivent produire (autant que nos opinions fondamentales sur la nature de la lumière, ses propriétés périodiques et sa faculté d'interférer sont bien

fondées) un certain mouvement vibratoire que l'on désigne sous le nom d'*onde stationnaire*. Pour des distances au miroir telles que leur différence totale de marche soit un multiple de la longueur d'onde, leurs vibrations ont partout même direction et leur renforcement réciproque est maximum : là sont les ventres de vibration. Au contraire, pour les distances au miroir telles que cette différence de marche soit un multiple entier, plus une moitié de longueur d'onde, les vibrations sont toujours de directions opposées et leur affaiblissement réciproque est maximum : là résident les nœuds de vibration.

Si le miroir est plan, tout plan parallèle possède toujours le même état vibratoire, et les ventres et nœuds de vibration forment deux séries de plans parallèles. La distance de deux plans consécutifs d'une même série est une demi-longueur d'onde, et les plans de l'autre série sont intermédiaires aux premiers.

Que l'on se représente une telle onde stationnaire, coupée par un plan incliné sur le miroir. Les deux séries de plans des nœuds et des ventres donnent deux séries de droites également espacées, et telles que les lignes de nœuds alternent avec les lignes de ventres.

La distance de ces droites dépend de l'inclinaison du plan sécant sur le miroir. S'il lui est perpendiculaire, elle est précisément égale à celle des plans coupés. Si l'on diminue l'obliquité, elle grandit. Pour une obliquité assez faible, il peut arriver que les lignes de nœuds et de ventres soient assez écartées pour être séparables à l'œil nu. Il s'agit maintenant de les rendre visibles.

Les pellicules sensibles ci-dessus décrites permettent d'atteindre ce but.

Supposons qu'elles recouvrent un plan faiblement incliné sur le miroir et qu'on produise l'onde stationnaire par un éclairement convenable. Aux ventres l'action lumineuse sera le plus intense; aux nœuds elle sera le plus

faible. Le développement révèlera donc un système de bandes sombres et claires alternées : c'est ce que l'on observe.

Voici la marche de l'expérience. Le miroir est une couche d'argent déposée chimiquement sur verre, d'un grand pouvoir réflecteur, et polie à la peau molle. Un second plan de verre porte la couche sensible (§ 1) : on le place sur le premier, le collodion face à l'argent.

Pour donner à la couche une certaine inclinaison sur le miroir, on dispose ce système dans un faisceau de lumière de la soude, comme il a été dit à propos de la détermination des épaisseurs. On donne aux franges la largeur voulue par des pressions convenables, en général de $\frac{1}{2}$ à 2^{mm}.

D'une frange à l'autre la distance de la couche sensible du miroir varie d'une demi-longueur d'onde. L'inclinaison est donc aussi faible qu'on le désire, puisque la distance de deux plans consécutifs de ventres de l'onde stationnaire est aussi d'une demi-longueur d'onde. On fixe dans cette position les deux glaces à l'aide d'un mastic fait de cire et de colophane.

Comme source homogène, on ne peut se servir de la lumière de la soude, dont l'action chimique sur le collodion est trop faible, même après une longue pose. Il est remarquable que l'arc électrique se comporte ici à peu près comme une source homogène. Cela vient de ce qu'il contient principalement des rayons violets, qui agissent fortement sur le collodion et dont les longueurs d'onde sont assez voisines. à cause de l'absorption des rayons ultraviolets par les plaques de verre.

Voici donc la manière très simple d'opérer. La lumière d'un arc, rendue parallèle par une lentille, tombe sur le système producteur de franges à une distance de 1^{m} à 2^{m}. Après une exposition d'une à deux minutes, on sépare les glaces et on développe l'image photographique. *On trouve*

des franges sur la couche de collodion; vu la petitesse des longueurs d'onde de la lumière violette, elles sont plus rapprochées que les franges précédemment obtenues avec la soude.

On comprend qu'elles ne soient pas très nettes : les rayons actifs étaient de longueurs d'onde trop différentes. Il se trouve au même point de la couche sensible des états vibratoires variables avec la couleur, et l'image aura du flou. Ce n'est qu'à cause de sa simplicité que j'ai indiqué ce procédé.

Pour les expériences définitives, je me suis servi d'un spectre. La lumière admise par une fente, rendue parallèle par un système de lentilles achromatiques, tombe sur un prisme de flint et est concentré par un second système achromatique sur les plaques. Le tout se trouve dans une chambre éclairée par les seuls rayons inactifs, tandis que la lampe est dans la chambre voisine et que seul le faisceau parallèle pénètre à travers la fente.

On pourrait objecter que la lumière n'est plus parallèle, mais bien convergente, lorsqu'elle arrive sur les plaques. Mais cette convergence est si faible que l'action en est négligeable. Le diamètre du faisceau qui sort de la dernière lentille est au plus de 8^{mm}. Le reste de la lentille peut être couvert sans que l'intensité de la lumière en soit modifiée. Les plaques sont à peu près à 220^{mm} de la lentille.

On voit que l'angle maximum des rayons qui tombent en un point des plaques est de $2°$ environ. A cause de la faible distance de la couche et du miroir, les systèmes de franges correspondant aux rayons les plus inclinés sont très voisins. Si l'on admet $0^{mm},02$ pour cette distance, ce qui, à en juger par quelques mesures, n'a jamais été dépassé, le déplacement n'est pas de $\frac{1}{30}$ de frange.

En fait, on a complètement négligé cette cause d'erreur. Le développement montre *des franges remarquablement nettes*. Par transparence, elles apparaissaient comme des

barres sombres tranchant fortement *sur les parties claires*, qui demeuraient *tout aussi transparentes que les portions de la plaque que la lumière n'avait pas frappées.*

La *fig.* 1 de la Planche donne, mécaniquement reproduit, le positif du cliché original négatif; c'est-à-dire que les parties insolées, qui étaient sombres dans l'original, sont claires dans la figure, et réciproquement.

Les détails suivants rendront les figures plus intelligibles : la direction de gauche à droite correspond dans le spectre au passage du rouge au violet; la verticale des figures est parallèle à la fente; les lignes verticales sont des raies spectrales particulières à la lumière employée. De ces raies deux sont surtout visibles dans presque tous les clichés.

Elles se trouvent immédiatement à gauche de la partie la plus brillante du spectre et coïncident, autant que la précision de mes mesures permet de l'affirmer, avec les deux raies H du spectre solaire; elles suffiront au lecteur pour se reconnaître.

L'inégalité de l'action lumineuse aux différents points du spectre provient et des propriétés particulières de l'arc et de la sensibilité variable du collodion pour les différentes couleurs. On pourrait obtenir une action plus régulière par l'emploi de la lumière solaire et de sensibilisateurs appropriés. J'ai renoncé à l'emploi du soleil à cause de sa présence incertaine, et à celui des sensibilisateurs pour d'autres raisons qu'il est inutile de développer.

Dans la plupart des clichés les franges sont obliques (voir *fig.* 1). Les franges claires correspondent aux points de l'onde stationnaire d'action lumineuse maxima. La direction des franges dépend de la dispersion du spectre et de la forme de l'espace compris entre les glaces. Un spectre de réseau et un espace rigoureusement cunéiforme donneraient des franges rectilignes. Un spectre prismatique et un coin dont le tranchant est incliné sur les raies spectrales

donnent des franges courbes. C'est le cas de la plupart des figures (comme la *fig.* 1). Si le tranchant du coin est parallèle aux raies du spectre (*fig.* 3), les franges seront parallèles entre elles.

Généralités sur la Planche (¹).

On devait reproduire mécaniquement les figures obtenues sur collodion, pour ne pas leur faire perdre toute valeur démonstrative. Dans la recherche d'une méthode convenable, M. Hruschka m'a été d'un grand secours; en définitive, on a procédé comme il suit. M. Hruschka faisait une épreuve positive sur papier des clichés négatifs; il collait ces épreuves sur un carton et les envoyait à M. Schober, de Karlsruhe, qui les reproduisait d'une manière digne de tous éloges.

Dans ce but, il obtient un cliché négatif des positifs envoyés, en ayant le soin de placer devant la chambre noire photographique un prisme à réflexion totale donnant une image renversée symétrique. On applique ce négatif sur une plaque gélatinée et l'on expose à la lumière diffuse. La gélatine est préparée de sorte que les parties insolées retiennent l'encre d'impression en proportion de l'action lumineuse, tandis que les parties non insolées ne la retiennent point. L'impression ordinaire donne enfin une exacte reproduction de l'original.

On n'a fait aucune retouche. Aussi les figures de la planche ont les mêmes défauts que les originaux : par exemple, il peut y avoir des dentelures à la couche de collodion comme dans le champ supérieur de la *fig.* 7; ou

(¹) La Planche que nous donnons ici est une reproduction héliographique de celle du Mémoire original. Malgré les défauts inhérents à une seconde reproduction, elle a paru préférable à une copie par la main d'un graveur. Le lecteur prévenu comprendra que certaines finesses de détail sont imparfaitement rendues; mais, en revanche, aucune erreur n'aura pu s'introduire.

des points blancs, comme dans les *fig.* 6, 10, 12; ou une traînée cométaire, comme dans le haut, à gauche, de la *fig.* 4; des taches, qui proviennent de défauts de la couche de collodion et probablement d'une inégale évaporation.

Les figures originales sont souvent reproduites avec une étonnante fidélité; par exemple, dans les *fig.* 8 et 9, les anneaux très fins dont la vision nécessite l'emploi de la loupe sont parfaitement distincts. Quelques franges peuvent disparaître; ainsi les originaux des *fig.* 2 et 3 avaient encore dans la partie inférieure de leur champ des franges visibles. En tous cas, l'essentiel est toujours reproduit.

Toute expérience intéressante a été plusieurs fois recommencée; elle est représentée dans la Planche au moins par une figure; lorsque les clichés avaient quelques défauts, on en a mis deux qui se complètent l'un l'autre.

La netteté des franges est assez variable, toujours suffisante, puisque les expériences ne sont que qualitatives; mais on peut se convaincre, par l'observation des franges fines du champ supérieur de la *fig.* 5, que la méthode pourrait être appliquée à une étude quantitative. Rien ne prouve, d'ailleurs, que l'on ait atteint même là la limite de finesse que comporte le procédé.

§ 3. Distinctions à établir entre les phénomènes actuels et les franges ordinaires d'interférence.

On peut adresser à l'expérience précédente des critiques fondées et mettre en doute la démonstration qui en résulte de l'existence des ondes stationnaires. Il se produit dans la lame d'air qui sépare la couche sensible du miroir deux réflexions de la lumière incidente, la première dans le collodion sur l'air (ou dans la gélatine sur l'air, *voir* p. 392), l'autre dans l'air sur l'argent. Ces deux faisceaux peuvent interférer et ces interférences ordinaires être les seules dont l'image se peigne sur la couche de collodion. Dans cette couche elle-même, la lumière incidente a, par

rapport à la lumière réfléchie sur l'air, une différence de phase qui est ou nulle ou égale à une demi-longueur d'onde. L'interférence des ondes incidente ou réfléchie sur l'air avec l'onde réfléchie sur l'argent peut donner, soit une onde stationnaire, soit des interférences ordinaires. Les deux systèmes possibles de franges coïncident sur la couche de collodion ou sont alternés, tout en restant identiques. Cette objection, à savoir que les franges précédemment obtenues correspondent à des interférences ordinaires, mérite donc une réfutation.

Je rappellerai d'abord l'observation déjà citée (p. 397), à savoir, que les franges qui correspondent au minima de l'action lumineuse ne diffèrent pas, comme transparence, des points qui n'ont reçu aucune lumière ou qui ont reçu de la lumière extrêmement diffusée (voir *fig.* 1). Cette observation est complètement en désaccord avec la supposition que l'origine des franges est un phénomène d'interférences ordinaires. Car, outre l'action du système des franges, la lumière incidente, qui n'est pas affaiblie, devrait agir sur le collodion même aux endroits qui correspondent aux minima : on y devrait constater une insolation ; le fait que l'on n'en observe point est une preuve que l'effet de la lumière incidente est annulé par celui de la lumière fortement réfléchie par l'argent ; en d'autres termes, c'est une preuve de l'existence des ondes stationnaires.

Expériences et figures 2 *et* 3.

On peut rendre cette preuve encore plus concluante en remplaçant le miroir d'argent par du verre, et comparant, pour une même intensité de la lumière incidente, les images obtenues par les deux procédés ([1]). L'onde sta-

---

([1]) Cette expérience, comme celle qui correspond à la *fig.* 5, m'a été conseillée par le professeur Hertz, à qui j'avais fait part de mes premiers résultats.

tionnaire donnera des minima plus sombres pour la réflexion sur l'argent, car la lumière incidente sera éteinte par un faisceau plus intense que dans la réflexion sur le verre.

Si le phénomène provient seulement des interférences ordinaires, il doit présenter, au contraire, des minimas plus sombres pour la réflexion dans le verre; car il s'agit d'éteindre la lumière réfléchie dans le collodion sur l'air (¹).

Le collodion possède un indice qui diffère peu de celui du verre, et l'onde réfléchie a donc sensiblement la même amplitude que si elle l'avait été sur le verre. Dans l'interférence des deux faisceaux réfléchis, collodion-air et air-verre, les minima sont à peu près nuls. Dans l'interférence des faisceaux collodion-air et air-argent, il subsiste de ce dernier une portion notable.

Les minima les plus sombres seront donc fournis pour les interférences ordinaires par la réflexion sur le verre, pour l'onde stationnaire par la réflexion sur l'argent.

Mais les caractères distinctifs des deux phénomènes sont encore plus nets. Un calcul simple apprend que, pour les interférences ordinaires, les minima pour la réflexion sur l'argent doivent avoir une intensité plus grande que les maxima pour la réflexion sur verre. Supposons égale à l'unité l'intensité de la lumière incidente, le calcul donne pour l'intensité des maxima et des minima (²); pour les

---

(¹) La couche de collodion était recouverte d'une couche de gélatine; comme, malgré cela, son épaisseur était faible vis-à-vis d'une longueur d'onde, les réflexions collodion-gélatine et gélatine-air devaient donner la même intensité réfléchie que le système collodion-air. D'ailleurs l'indice de la gélatine diffère de celui du collodion à peine d'une unité des secondes décimales.

(²) Ces intensités se calculent dans la supposition des réflexions multiples par les formules $[(a_1+a_2)(1+a_1a_2)]^2$ et $[(a_1-a_2)(1-a_1a_2)]^2$, où a_1 et a_2 sont les valeurs absolues des amplitudes des réflexions sur la première et la seconde surface limite. Ces amplitudes sont pour le

interférences collodion-air et air-argent, les nombres 0,90 et 0,80; pour les interférences collodion-air, air-verre, 0,18 et 0. Pour tenir compte de l'intensité totale qui agit sur les couches de collodion, on doit encore à ces nombres ajouter l'intensité de la lumière incidente qui est 1; les valeurs précédentes deviendront 1,90 et 1,80; 1,18 et 1. Le deuxième et le troisième de ces nombres représentent le minimum pour l'argent et le maximum pour le verre; le deuxième est de moitié plus grand que le troisième.

Toutefois, l'action photographique est loin d'être proportionnelle à l'intensité lumineuse; cependant, elle croît avec cette intensité, du moins tant que l'on n'a pas dépassé une certaine intensité et un certain temps de pose, intensité et temps de pose dont je suis toujours resté fort éloigné dans ces recherches.

Si donc on doit expliquer les phénomènes seulement par les interférences ordinaires, les maxima dans la réflexion sur verre seront plus sombres que les minima dans la réflexion sur l'argent; avons-nous affaire à des effets d'ondes stationnaires, les minima de la réflexion sur argent seront encore plus sombres que les minima de la réflexion sur le verre.

On pouvait obtenir simultanément l'image des deux sortes de réflexion en remplaçant la glace entièrement argentée par une glace argentée sur sa moitié seulement. Pour amoindrir la réflexion sur le revers de la portion non argentée, on le recouvrait d'une laque noire.

Les résultats de cette expérience sont reproduits dans les *fig.* 2 et 3. Dans ces deux images, une ligne horizontale limite les deux phénomènes; elle est sensiblement au milieu de la *fig.* 2; au tiers de la hauteur de la *fig.* 3,

---

verre et pour le collodion 0,22, si l'on admet pour les deux milieux l'indice 1,55; pour l'argent, 0,93, en prenant comme intensité de la lumière réfléchie normalement le nombre de Jamin, 0,87. Ces données se rapportent à la lumière violette.

comptée en commençant par le haut (¹). La partie supérieure des figures donne le phénomène pour l'argent, la partie inférieure pour le verre. Pour les comparer, il faut fixer la ligne limite horizontale (²). Là, pour les deux champs, l'intensité de la lumière était identique; on voit au premier coup d'œil que :

Les maxima pour la réflexion vitreuse sont loin d'être plus sombres que les minima pour la réflexion métallique; au contraire, ces derniers sont encore plus sombres que les minima pour la réflexion vitreuse.

L'expérience est donc en contradiction formelle avec la supposition que le phénomène est dû à des interférences ordinaires; elle trouve son entière explication dans l'hypothèse des ondes stationnaires.

J'appellerai l'attention sur le déplacement des franges des deux côtés de la ligne horizontale limite dans la *fig.* 3. Il tient en partie à la différence des distances du collodion au verre et à l'argent, en partie à la différence des changements de phase subis dans la réflexion. Comme l'évaluation de l'épaisseur de l'argent n'est d'aucune difficulté, il y a là une méthode générale pour déterminer les changements de phase absolus par réflexion sur l'argent et d'autres métaux, même pour les rayons ultraviolets. Naturellement on doit employer à la place de verre une substance qui transmette de tels rayons.

Expérience et fig. 4.

Pour voir quel phénomène apparaîtrait, si les seules interférences ordinaires venaient se peindre sur le collodion, j'ai recouvert de collodion les deux faces d'une

---

(¹) Cette ligne n'est bien nette que dans la partie claire des figures; dans les originaux, on la distingue tout le long du spectre.

(²) Cette comparaison n'est possible ici qu'à droite, dans la partie la plus brillante des figures.

glace, épaisse d'un peu moins de $1^{mm},5$, et je l'ai placée, comme il est dit plus haut, sur une glace complètement argentée. Sur la face la plus éloignée du miroir se forment seulement les interférences ordinaires des lames minces; car tout phénomène correspondant aux ondes stationnaires est impossible à pareille distance, à cause du non-parallélisme des rayons incidents (*voir* p. 396).

Si les ondes stationnaires ne jouent aucun rôle, les images peintes sur les deux couches de collodion seront identiques.

L'expérience apprend le contraire. La *fig.* 4 donne dans sa partie supérieure l'image obtenue sur la couche la plus éloignée du miroir, dans sa partie inférieure l'image de la couche la plus rapprochée. Cette dernière présente des franges nettes, tandis que l'autre n'en offre aucune trace, au moins à première vue. Une observation attentive permet de constater des franges très faibles. La cause de ce fait n'est pas l'impureté de la lumière spectrale, puisqu'on peut en distinguer les raies.

La véritable raison de l'absence des franges est facile à trouver. Les franges d'interférence des faisceaux collodion-air, air-argent ne peuvent être nettes, puisque le dernier est beaucoup plus intense que le premier. De plus, elles sont lavées sur le cliché par l'intensité tout entière de la lumière incidente. Rien d'étonnant à ce qu'elles soient flou. De ce que la couche la plus rapprochée du miroir présente des franges parfaites, on doit conclure à l'existence des ondes stationnaires.

Expérience et fig. 5.

La différence réelle qui existe entre les ondes stationnaires et les ondes mobiles, que les phénomènes précédents ont déjà mise en évidence, nous fournit encore

l'expérience suivante. Pour les ondes mobiles l'intensité est constante tout le long d'un même rayon, tandis que deux rayons voisins ont des intensités différentes. Il en est tout autrement pour les ondes stationnaires. La même intensité se retrouve partout sur un plan parallèle à la surface réfléchissante, tandis qu'elle change de point en point sur un même rayon.

En donnant à la couche sensible une épaisseur plus grande que précédemment, d'une demi-longueur d'onde par exemple, on n'influe pas sur le phénomène s'il a pour cause les interférences ordinaires. Les maxima et les minima doivent se peindre aussi nettement que dans les expériences qu'on vient de décrire.

Il en sera différemment si les ondes stationnaires jouent le principal rôle. Dans l'épaisseur de la couche et en tous points, des nœuds et des ventres doivent se rencontrer, puisque la distance d'un nœud et du ventre le plus voisin est de $\frac{1}{4}$ de longueur d'onde : tous les états vibratoires intermédiaires seront donc représentés en tous les points d'une pellicule plus épaisse qu'une demi-longueur d'onde. Alors, comme on l'a dit dans l'Introduction, il se produit une action uniforme, puisqu'il y a pour l'observateur superposition des effets localisés avec les différentes profondeurs de la couche. Cette conclusion se trouve confirmée par l'expérience.

Une glace est recouverte moitié avec du collodion épais donnant une couche d'épaisseur égale à $0,6\,\lambda H$ dans le collodion, moitié avec une mince pellicule obtenue comme il est dit plus haut. La surface réfléchissante consiste en un miroir d'argent.

La *fig.* 5 montre le résultat. La moitié inférieure [1]

---

[1] La plus grande intensité de cette moitié provient de l'accroissement simultané d'épaisseur et de sensibilité du collodion; la lumière

correspond à la couche épaisse, la moitié supérieure à la couche mince. Cette dernière présente les franges ordinaires, la première un éclat uniforme. Dans l'original, on peut y distinguer les lignes spectrales (ce qui est impossible dans la reproduction), tandis qu'il n'y a pas trace de franges. Elles auraient été encore plus facilement reconnaissables que les raies spectrales, étant plus écartées les unes des autres. Tout autre eût été le résultat si le phénomène dépendait des interférences ordinaires. Il trouve son explication dans l'hypothèse de l'onde stationnaire, d'où résulte en tous points une superposition de ventres et de nœuds dans l'épaisseur de la couche.

Expériences et fig. 6 *et* 7.

Le moyen le plus efficace de supprimer une objection qui dérive de la réflexion dans le collodion est évidemment de supprimer cette réflexion. On introduit entre la pellicule de collodion et le miroir un liquide. J'ai employé la benzine, dont l'indice pour la raie D est 1,50. Pour cette raie, l'indice du collodion employé devenu sec, déterminé à l'aide du totalréfractomètre d'Abbe, est 1,53 à 1,54. L'indice du verre qui supporte le collodion est de 1,53. Pour la lumière plus réfringente qui servait aux expériences, la différence des indices est encore plus petite, car la benzine possède une dispersion plus grande que le collodion et le verre; ces derniers corps ont une dispersion remarquablement concordante.

L'amplitude de la lumière réfléchie dans le collodion sur la benzine est à peine le $\frac{1}{100}$ de celle de la lumière incidente; elle peut être complètement négligée.

On pouvait donc considérer la couche sensible comme

---

diffuse intervient alors fâcheusement, tandis qu'elle ne joue aucun rôle dans les couches minces.

plongée dans un milieu optiquement identique à elle-même et toute réflexion nuisible comme supprimée.

En fait, il est impossible de distinguer, à la lumière du sodium comme à toute autre lumière spectrale, trace de franges après l'introduction du liquide. On peut maintenant se demander si les franges photographiques apparaîtront. L'expérience présente deux difficultés. D'abord, pendant la pose, la capillarité du liquide peut modifier la distance et l'inclinaison réciproques des lames de verre; effet fréquent, si le liquide est volatil. Pour éviter l'évaporation, il faut donc l'entourer complètement d'une couche de mastic. On se servait d'un mélange de cire, de colophane et d'oxyde de fer (lut de Mendelejeff) qui maintenait aussi solidement les glaces.

Une nouvelle difficulté se rencontre dans le développement de l'image. Comme on ne peut mettre un milieu acide en présence de la benzine, on enlève ce liquide avec l'alcool, et l'alcool avec de l'eau : alors on peut procéder au développement. Si l'on suit ces prescriptions, on obtiendra *les franges aussi nettes que précédemment.*

Pour montrer que la réflexion dans le collodion est effectivement annulée, on supprime l'argent sur une partie de la glace, comme dans les expériences 2 et 3, de telle sorte que la réflexion se fasse sur le verre. Comme il possède à peu près le même indice que le collodion (*voir* p. 407), à supposer qu'il se produise encore une réflexion dans le collodion, il s'en produirait une dans la benzine sur le verre, et on trouverait des franges sur la couche sensible. L'absence de franges dans ce dernier cas prouve bien l'absence de toute réflexion.

La *fig.* 6 montre les résultats de l'expérience (¹).

(¹) Ces deux figures se complètent réciproquement. Sur la *fig.* 6, les minima de la partie inférieure sont plus marqués; sur la *fig.* 7, toute

La partie supérieure du champ reproduit l'état de la couche sensible, lorsque la réflexion se fait sur le verre : on ne peut pas y distinguer de franges. Elles sont nettes dans la partie inférieure où la réflexion se fait sur l'argent. L'absence de frange prouve l'homogénéité optique des milieux qui précèdent le miroir.

Les moitiés inférieures des images font connaître l'action lumineuse sur une couche sensible qui se trouve en avant d'un miroir dans un milieu optiquement homogène. Seules la lumière incidente et la lumière réfléchie sur le miroir entrent en jeu. Elles produisent le système net de franges que l'on voit dans la fig. 6. L'interférence des faisceaux incidents et réfléchis, en d'autres termes l'existence des ondes stationnaires, est donc rigoureusement démontrée.

§ 4. De la position des nœuds et des ventres par rapport à la surface réfléchissante, et du changement absolu de phase de la lumière dans la réflexion normale (*fig.* 8).

Après avoir démontré que l'on peut mettre en évidence les ondes stationnaires, j'ai pensé à utiliser ce phénomène pour donner une solution au problème depuis longtemps débattu du changement absolu de phase produit par une réflexion normale. Les recherches précédentes avaient échoué, parce que l'on ne savait pas comparer le sens de la vibration réfléchie au sens de la vibration incidente. On le peut maintenant. Si la vibration est retournée par réflexion, les ondes incidente et réfléchie ont des effets inverses : il existe un nœud sur la surface réfléchissante.

---

la partie supérieure, principalement les deux raies H, sont plus nettes. On voit par là que les franges, si elles existaient, seraient certainement reconnaissables. D'autre part, la *fig.* 7 a des défauts sur lesquels on a déjà insisté.

Si la vibration n'est pas retournée, les ondes incidentes et réfléchies sont concordantes sur la surface, et il y existe un ventre.

Pour faire l'expérience, on a remplacé un des plans de verre par une lentille de faible courbure et pressée jusqu'à ce que la tache centrale des anneaux de Newton soit sombre et reste sombre lorsqu'on augmente la pression : ce qui prouve le contact de la lentille et du plan de verre. Le dos de la lentille était noirci pour éviter toute réflexion gênante.

On éclaire avec une lumière spectrale, on développe l'image photographique et on obtient un système d'anneaux dont *le centre correspond à un minimum*, comme on le voit dans la *fig.* 8. Si les anneaux ont peu de netteté, cela tient à ce que la réflexion sur la seconde surface se fait non sur l'argent, mais sur le verre. Ce sont les conditions expérimentales dans lesquelles ont été obtenues les moitiés inférieures des *fig.* 2 et 3, comme on l'a expliqué ci-dessus.

Contre ces dernières expériences, on peut objecter qu'il existe une réflexion dans le collodion sur l'air. Toutefois, étant admises les conclusions du § 3, que l'image obtenue sur la couche de collodion est due à l'action de l'onde stationnaire, l'amplitude du faisceau réfléchi dans le collodion sur l'air ne peut que s'ajouter à, ou se retrancher de l'intensité de la lumière incidente. L'une ou l'autre de ces hypothèses est vraie sur toute la surface de la pellicule; d'ailleurs la lumière réfléchie n'est qu'une faible partie de la lumière incidente; le résultat de la réflexion dans le collodion est donc le même que si l'amplitude de la lumière incidente avait été légèrement modifiée. Comme cette lumière, même après cette modification, reste en tous cas plus intense que celle qui est réfléchie par la lentille, la réflexion sur le collodion peut bien

changer l'intensité générale de l'image, mais en aucun cas intervertir les maxima et les minima, dont les positions respectives nous intéressent seules.

Autre critique : au centre, la couche de collodion a été longtemps comprimée, ce qui peut lui enlever de la sensibilité ou rendre le développement plus difficile. On lève cette objection en mesurant *la distance des maxima ou des minima à la surface réfléchissante* en d'autres points que le centre des anneaux.

Dans ce but, avant l'éclairage actif, on mesure les diamètres des anneaux sous l'incidence normale et dans la lumière de la soude; pour le contrôle on les a mesurés aussi dans une expérience après l'éclairement; les différences rentraient dans les erreurs d'observation. On mesure ensuite les anneaux du cliché le long d'un diamètre qui a été éclairé par une couleur déterminée du spectre, et suivant lequel on a préalablement mesuré les anneaux dans la lumière jaune.

Ces mesures permettent d'évaluer en chaque point la distance de la pellicule à la surface réfléchissante. Par exemple, sur le premier anneau noir dans la lumière du sodium réfléchie normalement elle est égale à $\frac{1}{2}\lambda_{Na}$, sur le second à $\frac{2}{2}\lambda_{Na}$ et ainsi de suite [1].

On portera à une échelle convenable ces distances en abscisses et les largeurs des anneaux correspondants en ordonnées, et on reliera les points obtenus par une courbe, qui permettra de trouver la distance de la pellicule au miroir pour toutes les largeurs des anneaux. Cette contruction est nécessaire puisque la distance au centre des anneaux photographiques dépend non de la longueur d'onde du sodium, mais de celle (λ) de la couleur employée dans l'expérience. Il suffisait d'ailleurs complètement

---

[1] Ceci est une loi expérimentale et ne dépend d'aucune théorie particulière.

pour résoudre le problème de connaître la distance au centre des points de la courbe dont les distances au miroir étaient des multiples de $\frac{\lambda}{4}$. On a comparé ces distances au centre avec celles des maxima et des minima du cliché; dans les Tableaux qui suivent, ces dernières sont inscrites dans la première colonne, les autres dans la seconde colonne. La troisième donne en quarts de λ les distances correspondantes de la couche sensible au miroir.

Ces Tableaux correspondent à deux expériences et à deux courbes d'interpolation différentes, des portions de plaques de courbures inégales s'étant trouvées vis-à-vis l'une de l'autre. Dans le premier, qui correspond à la *fig.* 9, on a donné seulement les longueurs des anneaux correspondant aux maxima; dans le second, qui représente la *fig.* 8, on a donné les longueurs correspondant aux maxima et aux minima.

TABLEAU I.

Distances au centre des points où l'action lumineuse est maxima $\lambda = 399^{\mu\mu}$.	Distances au centre des points correspondant aux distances de la couche et du miroir inscrites dans la 3e colonne. Résultat de l'interpolation.	Distances de la couche et du miroir $\lambda = 399^{\mu\mu}$.
mm 3,4	mm 3,1	$\frac{1}{4}\lambda$
	4,3	$\frac{2}{4}\lambda = \frac{1\lambda}{2}$
5,1	5,1	$\frac{3\lambda}{4}$
	5,8	$\frac{4\lambda}{4} = \frac{2\lambda}{2}$
6,3	6,4	$\frac{5\lambda}{4}$
	6,9	$\frac{6\lambda}{4} = \frac{3\lambda}{2}$

TABLEAU II.

Distances au centre des points d'action lumineuse maxima ou minima $\lambda = 409^{\mu\mu}$.		Distances au centre des points correspondant aux distances de la couche et du miroir inscrites dans la 3e colonne. Résultat de l'interpolation.	Distances de la couche au miroir $\lambda = 409^{\mu\mu}$.
		mm	
4,4		4,1	$\frac{\lambda}{4}$
	5,1	5,2	$\frac{2\lambda}{4} = \frac{\lambda}{2}$
5,9		5,9	$\frac{3\lambda}{4}$
	6,5	6,5	$\frac{4\lambda}{4} = \frac{2\lambda}{2}$
7,0		7,0	$\frac{5\lambda}{4}$
	7,5	7,5	$\frac{6\lambda}{4} = \frac{3\lambda}{2}$

Comme on le voit, les nombres des mêmes lignes de la première et de la deuxième colonne sont presque identiques. Les différences des nombres de la première ligne s'expliquent facilement parce que le nombre de la seconde colonne est alors déterminé non par interpolation mais par extrapolation ; le premier anneau mesuré en lumière jaune correspondait à une épaisseur de $\frac{\lambda_{Na}}{2}$, tandis que les premiers nombres de la seconde colonne correspondent à l'épaisseur $\frac{\lambda}{4}$, pour une longueur d'onde λ qui est voisine de $\frac{2\lambda_{Na}}{3}$; et qu'au voisinage de leur point de contact la déformation des glaces est maximum.

Les deux Tableaux conduisent au résultat suivant :

Dans la réflexion sur un milieu plus dense, les points

où l'action lumineuse de l'onde stationnaire est minima sont éloignés de la surface réfléchissante d'un multiple d'une demi-onde; les points d'action lumineuse maxima sont intermédiaires aux précédents, c'est-à-dire correspondent aux multiples impairs d'un quart d'onde.

Il en résulte, comme on l'a déjà dit, que sur la surface réfléchissante elle-même se trouvait un minimum.

Si l'on suppose que l'action lumineuse d'une onde stationnaire est maxima aux ventres de vibration, et minima aux nœuds (1), *il suit que, par la réflexion sur un milieu optiquement plus dense, les nœuds de l'onde stationnaire sont à des distances de la surface réfléchissante égales à un multiple d'une demi longueur d'onde; les ventres sont intermédiaires, c'est-à-dire à des distances du miroir égales à un multiple impair d'un quart d'onde.*

Sur la surface, se trouve un nœud et il y a changement de signe pour la vibration, comme l'exige la *théorie de Fresnel.*

§ 5. Interférences de deux ondes polarisées rectilignement qui se croisent à angle droit, et position des vibrations de la lumière polarisée (*fig.* 10, 11, 12).

Une question connexe à celle du changement de phase de la lumière réfléchie normalement est celle de la direction des vibrations de la lumière polarisée rectilignement (2). Les recherches précédentes résolvent la première en faveur de Fresnel; donc la réponse à la seconde doit se faire dans le même sens. Toutefois elle m'a paru suffisamment importante pour mériter une étude spéciale et des expériences dont voici le principe (3).

---

(1) *Voir* plus bas p. 421.

(2) *Voir* plus bas p. 425.

(3) Après que j'eus terminé avec succès cette partie de mon travail, une Communication privée m'apprit que le Dr Zenker avait déjà proposé mais non exécuté en 1867 une expérience semblable, basée sur le même

Qu'on imagine un faisceau de lumière polarisée rectilignement tombant sur un miroir plan; si les vibrations sont perpendiculaires au plan d'incidence, c'est-à-dire parallèles au miroir, elles le seront encore après la réflexion. Les vibrations des faisceaux incidents et réfléchis sont parallèles entre elles, et ces faisceaux doivent interférer de telle sorte qu'ils se détruisent, ou soient concordants suivant leur différence de marche. Il doit en résulter, comme dans le cas de la réflexion normale, des variations, l'intensité vibratoire suivant les distances au miroir.

Il en est tout autrement si les vibrations du faisceau, incident à 45°, sont dans le plan d'incidence : celles du faisceau réfléchi le sont dans le plan d'incidence; et, comme ils sont rectangulaires, il en est de même de leurs vibrations respectives. Ces vibrations se composent bien en une seule, mais toute interférence produisant une extinction ou un redoublement d'intensité devient impossible. La résultante est égale à la somme des intensités des deux composantes rectangulaires, quelles que soient la différence de marche des faisceaux et la distance au miroir.

Si l'on imagine au voisinage du miroir une couche sensible faiblement inclinée, les hypothèses précédentes correspondront à deux phénomènes tout différents. Dans le premier cas où les vibrations sont parallèles et où il y a interférence, le cliché montrera des franges; dans le second cas, il n'y en aura pas trace.

Voilà le principe des expériences.

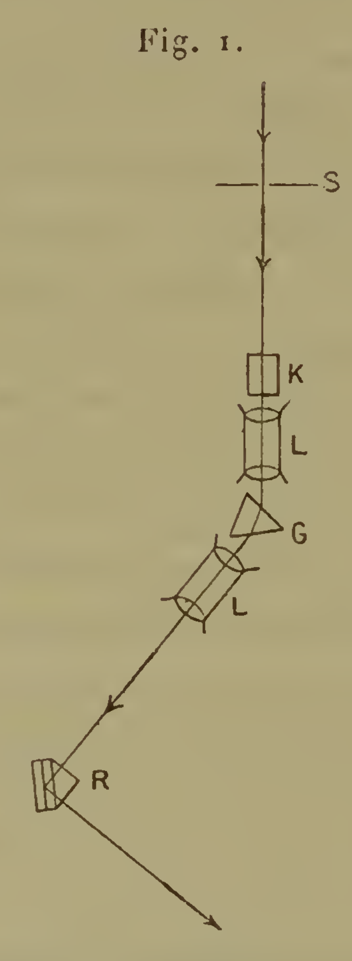
Entre la fente et la première lentille de l'appareil pré-

---

principe, et avait reçu pour cette raison une médaille de l'Académie des Sciences de Paris (*Comptes rendus*, LXVI, p. 932, 934, 1255; LXVII, p. 115; 1868). Zenker employait aussi la photographie comme méthode de recherche, mais pensait, en contradiction avec les expériences rapportées ci-dessus, que l'on pouvait se servir de couches épaisses et observer au microscope les franges produites, franges distantes au plus d'une longueur d'onde.

cédemment employé, on place un prisme de spath K (*voir* la *fig.* 1 ci-dessous) de telle sorte qu'à la place du spectre unique il s'en produise deux. Pour éviter tout empiète-

Fig. 1.



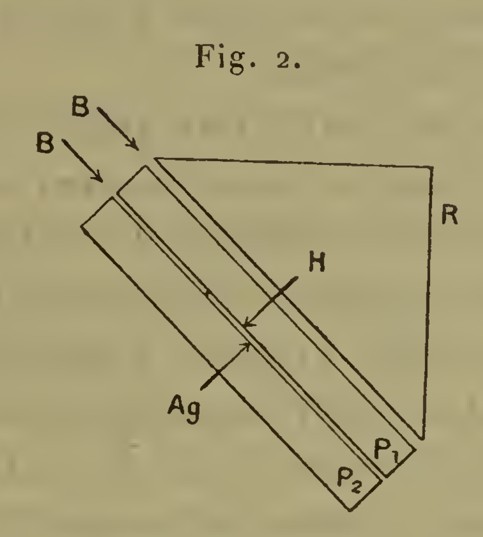
S, fente; K, prisme de spath; L, système achromatique; G, prisme de verre isoscèle; R, prisme de verre rectangle avec double lame.

ment des spectres, on a raccourci la fente : la lumière de ces spectres était polarisée horizontalement pour l'un, verticalement pour l'autre.

Pour obtenir facilement un angle d'incidence égal à 45°, je me suis servi d'un prisme rectangle en verre. La lumière tombait normalement à l'une des faces de l'angle droit et arrivait à 45° sur la face hypoténuse à laquelle était mastiquée la double glace. On avait introduit entre le prisme et les glaces de la benzine qui empêchait la réflexion totale (*voir* la *fig.* 2 de la p. 417). Dans le même but, on avait aussi rempli de benzine l'espace compris entre les deux glaces. Le prisme, la benzine, la glace et le collodion,

ayant à peu près le même indice, *formaient sensiblement un corps optiquement homogène, qui n'était traversé que par le faisceau incident et le faisceau réfléchi sur*

Fig. 2.



R, prisme rectangle; P_1, glace recouverte de la couche sensible H; P_2, glace supportant le miroir d'argent Ag; B, benzol entre les glaces.

l'argent. Dans la couche sensible se croisaient deux ondes dont les vibrations étaient parallèles sur une portion de la couche, rectangulaires sur l'autre.

Installation des glaces.

Pour que les plans de polarisation des deux faisceaux émergents du prisme de spath fussent parallèles et perpendiculaires à la fente, on faisait tourner le prisme autour d'un axe horizontal jusqu'à ce que les mêmes lignes spectrales fussent dans le prolongement les unes des autres.

Pour orienter le prisme rectangle en même temps que la double glace, on plaçait ce système sur la platine d'un spectroscope, les faces parallèles à l'axe de l'appareil. A l'aide des vis calantes du spectroscope, on amenait l'axe à être perpendiculaire à la direction des rayons incidents. Par la rotation de la platine, on rendait l'une des faces de l'angle droit du prisme perpendiculaire au faisceau incident; il était alors réfléchi dans sa direction primitive. Comme les faisceaux ordinaire et extraordinaire faisaient

entre eux un petit angle, on ne pouvait réaliser cette condition que pour l'un d'eux. Pour des raisons qui seront plus tard facilement comprises, on plaçait la face du prisme normalement au faisceau polarisé perpendiculairement au plan d'incidence.

La lumière tombait suivant un angle de 45° sur la face hypoténuse du prisme et sensiblement suivant le même angle sur le couche de collodion; l'indice du collodion étant 1,53, celui du prisme 1,52 (pour D).

La double glace était disposée à une distance telle des lentilles projetantes, que l'image spectrale se formât sur la couche sensible. Comme le plan de cette couche était à 45° sur le faisceau incident, on ne pouvait réaliser cette condition que pour une seule lumière et l'on choisissait celle dont l'action photographique était le plus intense. Pour disposer correctement la double glace, on avait tracé sur le miroir une petite croix, que l'on pouvait voir dans la lumière réfléchie à travers la seconde face de l'angle droit du prisme. Au moyen d'un déplacement parallèle de tout l'appareil, on pouvait l'orienter de telle sorte qu'elle ne menât aucune parallaxe par rapport aux raies visibles du spectre dans la partie la plus efficace chimiquement.

Autant que possible, on faisait toutes ces opérations avant de disposer la couche sensible. On procédait au réglage définitif aussi vite que possible et après avoir rétréci la fente. L'éclairement qui en résultait était négligeable par rapport à la pose du cliché qui était d'une demi-heure avec une fente considérablement élargie.

Résultats des expériences (fig. 10 et 11).

Les *fig.* 10 et 11 représentent les images obtenues comme il vient d'être dit sur deux couches différentes de collodion. On y trouve les deux spectres superposés. *Les spectres supérieurs avaient leur plan de polarisation pa-*

rallèle au plan d'incidence, les spectres inférieurs l'avaient perpendiculaire à ce même plan. Les premiers sont sillonnés de franges nettes, dont on ne distingue aucune trace dans les seconds ([1]). *L'image des franges se produit donc si le plan de polarisation coïncide avec le plan d'incidence; elle disparaît si ces plans sont perpendiculaires.*

La réussite de cette expérience dépend de l'orientation précise de la couche sensible. Je n'avais pas attribué tout d'abord assez d'importance à ce réglage, et il en résultait dans les clichés des franges, assez pâles, il est vrai. Lorsque je fis ce réglage avec les soins indiqués ci-dessus (l'on pouvait répondre de l'incidence à 2° près au moins), j'obtins les clichés 10 et 11.

Dans une autre expérience, j'ai déplacé intentionnellement la couche hors de l'azimut 45° d'un angle égal à 6°; ce qui fit apparaître des franges dans le spectre dont le plan de polarisation était perpendiculaire au plan d'incidence; elles étaient seulement moins distinctes que dans l'autre spectre.

Expérience et figure 12.

Pour démontrer que la faible réflexion dans le collodion sur l'air n'avait aucune influence fâcheuse, on a enlevé une partie de l'argent du miroir, comme on avait déjà fait dans une expérience sur la réflexion normale (*fig.* 5 et 7); la réflexion se produit alors sur le verre, dont on a soin de noircir la face opposée. La réflexion dans le benzol sur le verre est sensiblement égale à celle dans le collodion sur le benzol (*voir* p. 407). Si elles ont

---

([1]) La *fig.* 10 montre nettement le phénomène tout entier. La *fig.* 11 a l'avantage de posséder avec plus de finesse les raies spectrales; mais l'orientation de la couche ne paraît pas y avoir été très précise, car une observation attentive permet de trouver dans le champ inférieur des franges, il est vrai très lavées (comparer à ce qui suit).

une certaine intensité, elles doivent donner naissance à un système de franges qui se peindra sur la couche sensible ; sinon, la lumière incidente agit seule et il ne peut y avoir de franges.

Pour cette expérience, on a remplacé le spath par un nicol dont le plan de polarisation était parallèle au plan d'incidence. Le résultat de l'expérience est reproduit dans la *fig.* 12. Le champ supérieur correspond à la réflexion sur le verre, le champ inférieur à la réflexion sur l'argent; sur le champ inférieur les franges sont aussi distinctes que dans les parties supérieures des *fig.* 10 et 11 ; on ne pouvait en distinguer aucune dans le champ inférieur : ce qui prouve que les réflexions dans le benzol sur le verre ou dans le collodion sur le benzol sont complètement négligeables, même pour une incidence de 45°.

Exposé des résultats.

Comme il a été dit, et comme le prouvent les *fig.* 10 et 11, on obtient des franges si le plan de polarisation de la lumière incidente coïncide avec le plan d'incidence; s'il lui est perpendiculaire, les franges disparaissent.

En d'autres termes, si deux faisceaux polarisés, non indépendants, se croisent à angle droit, il se produit aux points de croisement, sur une couche sensible, une action lumineuse périodiquement variable avec la différence de marche, si les plans de polarisation des deux ondes coïncident ; une action lumineuse indépendante de cette différence de marche est constante si les plans de polarisation sont rectangulaires.

Voilà le résultat de l'expérience. Pour aller plus avant au fond des choses, je rappellerai les préliminaires de ce paragraphe. On a posé en principe que les franges disparaîtraient *si les vibrations se trouvaient dans le plan*

d'incidence, car leurs directions sont alors rectangulaires. L'expérience montre qu'effectivement il ne se produit pas de franges *si le plan de polarisation de l'onde incidente est perpendiculaire au plan d'incidence.* Il résulte qu'alors les vibrations sont dans le plan d'incidence, tandis que le plan de polarisation lui est normal. Autrement, *les vibrations lumineuses sont normales au plan de polarisation.*

Cette conclusion demande quelques explications. Il n'est pas évident que ce soient les vibrations lumineuses dont nous constations ici les effets, mais bien les actions chimiques et photographiques de la lumière. L'énoncé précédent sera plus rigoureux si l'on remplace « vibrations lumineuses » par « vibrations qui propagent l'action chimique », ou plus simplement *vibrations chimiquement efficaces.* D'ailleurs on ne précise pas ce qui vibre : ce sont peut-être les molécules matérielles, ou simplement des états de mouvement ou de tension périodiquement variables le long d'une direction déterminée.

Dans ce sens on peut énoncer ainsi qu'il suit les résultats de l'expérience 2.

Les vibrations chimiquement efficaces d'un faisceau polarisé rectilignement sont normales au plan de polarisation.

Si l'on suppose que les vibrations chimiquement efficaces coïncident avec les vibrations lumineuses, il suit que ces vibrations sont normales au plan de polarisation. Ces résultats concordent avec la théorie de Fresnel.

§ 6. Résultats des expériences en ce qui touche la théorie de la lumière.

I. Théorie mécanique de la lumière.

Pour la simplicité de l'exposition, j'ai parlé jusqu'ici sans insister de vibrations lumineuses et j'ai entendu par là, en accord avec la supposition fondamentale de la théo-

rie mécanique de la lumière, le mouvement vibratoire d'un milieu qui propage la lumière à travers l'espace dit *vide*. Les deux principaux représentants de cette théorie arrivent à des résultats opposés en ce qui se rapporte d'abord au changement absolu de phase de la lumière réfléchie normalement, ensuite à la direction des vibrations de la lumière polarisée rectilignement. Les résultats exposés dans les deux paragraphes précédents semblent trancher la question dans le sens de Fresnel; mais nous avons dû, pour tirer rigoureusement les conclusions, faire dans les deux cas une hypothèse.

Dans le premier cas, le résultat brut de l'expérience a été que dans la réflexion normale sur un milieu optiquement plus dense, il existait un minimum d'action lumineuse dans l'onde stationnaire immédiatement au contact de la surface réfléchissante, c'est-à-dire qu'il y avait là un nœud pour les ondes chimiquement efficaces. Pour tirer de là la conclusion que la direction des vibrations change de sens par la réflexion, il faut évidemment supposer que le minimum d'action se produit aux nœuds de l'onde stationnaire lumineuse, ou que les nœuds de l'onde chimique efficace coïncident avec ceux de l'onde lumineuse.

Pour le second point en litige, on peut déduire sûrement de l'expérience que les vibrations chimiquement efficaces d'un faisceau polarisé rectilignement sont normales au plan de polarisation. Ce qui peut se conclure aussi pour les vibrations lumineuses, à la condition d'admettre qu'elles coïncident avec les vibrations chimiquement efficaces.

On peut encore faire un pas dans cette voie, en consultant l'expérience de Lloyd [1] ou l'expérience des trois miroirs de Fresnel [2], qui conduit aux mêmes conséquences.

---

[1] *Pogg. Ann.*, t. XLX, p. 69; 1838.

[2] Fresnel, *Pogg. Ann. Ergbd*, t. II, p. 345; 1845.

Dans l'expérience de Lloyd on fait interférer une onde qui émane directement de la source lumineuse avec une autre onde réfléchie par un miroir sous l'incidence rasante. Le milieu du système de franges ainsi obtenu, qui correspond à des chemins égaux pour les deux ondes, reste sombre. Il suit de là que le sens de la vibration est retourné pour une réflexion rasante opérée sur un milieu optiquement plus dense.

De cette expérience, on ne peut déduire immédiatement le changement de phase que produirait une réflexion normale [1]. Cela dépend de l'hypothèse admise sur la position des vibrations de la lumière polarisée. On sait que la lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence éprouve brusquement, lorsque l'on fait varier continuellement l'angle d'incidence, un changement de phase d'une demi-période au voisinage de l'angle dit *de polarisation*. Si l'on considère, par exemple, la lumière qui vibre perpendiculairement au plan d'incidence, lumière dont la phase varie d'une demi-période dans la réflexion rasante, ou bien pour l'incidence normale elle éprouvera un chan-

---

[1] J'avais commis cette erreur dans un travail précédent (*Wied. Ann.*, t. XXXI, p. 657; 1887). M. Voigt a eu la bonté de me le faire remarquer et de me renvoyer (*Wied. Ann.*, t. XXXV, p. 99; 1888) à un travail de M. Mascart (*Journal de Physique*, t. VIII, p. 183; 1888), où ce savant conclut, comme il est dit plus loin, que le changement de phase pour la réflexion normale et la direction des vibrations de la lumière polarisée ne sont pas indépendants. L'affirmation de M. Voigt, à savoir que j'ai considéré l'expérience des anneaux de Newton comme pouvant trancher entre les théories de Neumann et de Fresnel, repose sur un malentendu. Cette expérience n'était citée dans mon travail qu'en ce qu'elle démontrait qu'il existe une différence de phase nulle dans la réflexion sur des milieux moins denses, et une différence de phase d'une demi-longueur d'onde dans la réflexion sur les milieux plus denses, ce que prouve aussi l'expérience de Lloyd. Quant aux objections que M. Voigt élève contre mes expériences sur le changement de phase produit par de minces couches métalliques (*Wied. Ann.*, t. XXXV, p. 97; 1888), je ne les considère pas comme fondées et je me réserve de revenir ailleurs sur cette question.

gement de phase d'une période entière, ou, ce qui revient au même, aucun changement de phase; ou bien elle subira un changement d'une demi-période, suivant que, dans le passage sous l'angle de polarisation, elle subira ou non un changement brusque de phase d'une demi-période.

Tout dépend de l'hypothèse faite, à savoir, si la lumière qui vibre perpendiculairement au plan d'incidence est polarisée perpendiculairement ou parallèlement à ce plan. C'est la première hypothèse que fait Neumann, c'est la seconde que choisit Fresnel; d'après la première, la lumière réfléchie sur un milieu plus dense ne subit aucune différence de marche; d'après la seconde, cette différence est d'une demi-longueur d'onde.

Ces considérations ne reposent sur aucune théorie, mais seulement sur ces deux faits : l'expérience de Lloyd est le changement de phase éprouvé sous l'angle de polarisation; il en résulte clairement que les deux questions, à savoir le changement de phase dans la réflexion normale et la position de la vibration d'une lumière polarisée, ne sont pas du tout indépendantes. Si l'on suppose la vibration parallèle au plan de polarisation, il en résulte que le changement de phase pour la réflexion normale sur un milieu optiquement plus dense est nul; fait-on l'hypothèse inverse, il résulte un changement de phase d'une demi-période.

Ce raisonnement est encore décisif en ce qui touche les deux hypothèses faites plus haut sur le rapport qui existe entre les vibrations lumineuses et les vibrations chimiquement efficaces. Suppose-t-on leur parallélisme, on est conduit à admettre aussi la coïncidence des ventres des vibrations lumineuses et des maxima de l'action chimique; de plus, les expériences du Chapitre V démontrent alors que les vibrations lumineuses sont normales au plan de polarisation et l'expérience de Lloyd impose le retournement de la vibration dans la réflexion normale sur un milieu optiquement plus dense; alors l'expérience du Cha-

pitre IV sur la distance des maxima d'action chimique à la surface réfléchissante conduit à cette dernière proposition : que les nœuds de l'onde stationnaire lumineuse coïncident avec les nœuds de l'onde chimiquement efficace.

D'où enfin les conclusions suivantes :

Dans l'hypothèse où les vibrations coïncident en direction avec les vibrations chimiquement efficaces, il suit de l'expérience que les minima de l'action chimique de l'onde stationnaire sont aux ventres des vibrations lumineuses et réciproquement.

Dans l'hypothèse où les vibrations lumineuses sont à angle droit sur les vibrations chimiquement efficaces, on doit admettre que les minima d'action chimique de l'onde stationnaire coïncident avec les nœuds des vibrations lumineuses et réciproquement.

On admettra facilement que la première hypothèse permet des phénomènes en question une conception plus claire. On la choisira donc comme l'expression de la vérité en attendant de nouveaux faits. Ainsi les expériences précédentes tranchent en faveur de Fresnel : la vibration est normale au plan de polarisation.

II. — Résultats relatifs a la théorie électromagnétique de la lumière.

Avant que je fisse la première des expériences de ce travail, il m'était venu des doutes sur leur succès possible à cause de la théorie électromagnétique de la lumière. On sait que Hertz a montré que dans les ondes stationnaires électromagnétiques les nœuds de la force électrique coïncident avec les ventres de la force magnétique. Si ces deux forces avaient part de la même manière à l'action chimique, il n'aurait pas été possible de mettre l'onde stationnaire en évidence par cette voie. Le succès ne vient que

de ce qu'une seule de ces forces possède l'action chimique; il s'agit de savoir laquelle.

D'après Hertz, il existe un nœud pour la force électrique près du mur réfléchissant, les autres se trouvant éloignés de multiples d'une demi-longueur d'onde. Ce mur est une surface métallique. Pour comparer ces expériences aux miennes, on assimilera la réflexion des ondes électriques sur le mur métallique et la réflexion de la lumière sur un milieu optiquement plus dense, et non sur un milieu moins dense. C'est d'ailleurs le cas de mes expériences (§ 4). Elles donnent ce résultat que la surface est un lieu d'action chimique minimum et que les autres nœuds sont éloignés de cette surface d'un multiple d'une demi-longueur d'onde. Si l'on admet comme identiques les ondes lumineuses et les ondes électromagnétiques, il suit de là que :

Il existe aux nœuds de vibration de la force électrique un minimum d'action chimique et aux ventres un maximum. L'action chimique des ondes lumineuses est liée à la vibration électrique et non pas à la vibration magnétique.

On arrive au même résultat en comparant aux miennes les expériences de Trouton (*Nature*, t. XXXIX, p. 393; 1889). Celui-ci trouve que les vibrations électriques sont réfléchies sous toutes les incidences par un mur, quand elles sont parallèles à ce mur, c'est-à-dire perpendiculaires au plan d'incidence; si au contraire elles sont *dans le plan d'incidence,* il existe un angle, l'angle de polarisation, pour lequel toute réflexion disparaît. Comme il en est de même pour la lumière sous l'angle de *polarisation lorsque le plan de polarisation est normal au plan d'incidence,* il résulte des expériences de Trouton que *les vibrations de la force électrique sont normales au plan de polarisation.* Comme mes recherches ont démontré que *les vibrations chimiquement efficaces d'une onde lumineuse pola-*

risée rectilignement sont aussi perpendiculaires au plan de polarisation, la comparaison de ces résultats conduit à admettre :

Les vibrations chimiquement efficaces et celles de la force électrique sont parallèles, ou plus rigoureusement : l'action chimique de l'onde lumineuse est liée à l'existense de la vibration électrique et non de la vibration magnétique.

Bien que les résultats des expériences précédentes puissent se traduire d'une manière aussi simple dans le langage de la théorie électromagnétique, cette théorie manque encore d'évidence à cause de notre ignorance sur la nature intime de l'électricité. Tandis que, d'après la théorie électromagnétique de la lumière, les vibrations rectangulaires électriques et magnétiques sont considérées comme l'équivalent d'une onde lumineuse polarisée rectilignement, la vibration normale au plan de polarisation vient au premier plan d'après les expériences précédentes. Vu la tendance de la Physique de tout ramener à des mouvements et surtout l'admission de la nature cinétique de la décomposition chimique, on comprendra plus facilement l'action réciproque du milieu qui transmet la lumière et des molécules, en considérant les vibrations de ces dernières comme engendrées par les vibrations du premier parallèlement dirigées.

§ 7. Résumé et conclusion.

Le précédent travail fournit la démonstration expérimentale de l'existence des ondes stationnaires. Une mince pellicule de collodion, parfaitement transparente et sensible, d'épaisseur faible vis-à-vis d'une longueur d'onde, se trouve au milieu de corps optiquement identiques, placée à une petite distance d'un miroir métallique sur lequel elle est faiblement inclinée. Après une longue exposition

à une lumière spectrale, on développe l'image; on trouve des franges qui, ainsi qu'on l'a démontré, peuvent être considérées comme provenant uniquement de l'action de l'onde stationnaire.

Des recherches précises sur l'onde stationnaire montrent que, par une réflexion normale sur un milieu optiquement plus dense, les nœuds de l'action chimique sont distants du miroir d'un multiple d'une demi-longueur d'onde; les ventres sont intermédiaires et à des distances égales à un multiple impair d'un quart de longueur d'onde.

Des expériences où l'on fait interférer des faisceaux qui se croisent à angle droit prouvent la possibilité de l'interférence, si les plans de polarisation des deux faisceaux sont parallèles; l'impossibilité, s'ils sont croisés. On doit conclure de là que les vibrations chimiquement efficaces d'une onde rectilignement polarisée sont normales au plan de polarisation.

Enfin on a énoncé les résultats des expériences en ce qui touche la théorie de la lumière (§ 6). On s'explique le plus facilement tous les résultats expérimentaux connus, en admettant que les vibrations du milieu qui transmet la lumière font naître des vibrations de même direction des molécules matérielles. Cette hypothèse reçue, les expériences tranchent entre les théories mécaniques de la lumière en faveur de celle de Fresnel.

Traduites dans le langage de la théorie électromagnétique, les expériences apprennent que l'action chimique d'une onde lumineuse polarisée rectilignement est liée à l'existence des vibrations électriques et non des vibrations magnétiques.

En ce qui touche le procédé expérimental, on peut considérer la pellicule mince et sensible de collodion comme un œil transparent qui reçoit également l'impression sur ses deux faces. Tandis qu'auparavant, pour déterminer le mouvement lumineux en un point, on était forcé de le con-

clure du mouvement émis par ce point jusqu'à l'œil, il est maintenant possible de déterminer en lieu et place l'amplitude, la phase et la direction vibratoire d'un faisceau lumineux.

SUR LES PEROXYDES DE CADMIUM;

Par M. B. KOURILOFF.

Thenard, en 1818, en étudiant l'action du peroxyde d'hydrogène sur les hydrates des oxydes de zinc et de cadmium, aperçut qu'il se forme d'abord un nouveau produit très instable qui dégage un peu plus de la moitié de l'oxygène contenu dans l'oxyde (¹), tandis que le second reste inaltéré.

Tel était l'état de cette question jusqu'à l'année 1884, quand parurent les recherches de M. Haass (²). Ce dernier établit le fait de la formation des peroxydes de zinc et de cadmium, mais le procédé dont il s'est servi pour déterminer leur composition ne permet que de l'établir hypothétiquement. L'objet de mes recherches a été d'obtenir lesdits peroxydes et d'établir leur type.

Préparation. — Des dissolutions étendues de peroxyde d'hydrogène ($1^{gr},2$ de H^2O^2 sur 100^{cc}) ont été évaporées sur un bain-marie presque jusqu'à siccité avec les hydrates des oxydes de zinc et de cadmium. La couleur blanche de l'hydrate de l'oxyde de cadmium s'est transformée en jaune, tandis que celle de l'hydrate de zinc est restée inaltérée.

(¹) Thenard, *Sur la combinaison de l'eau oxygénée* (*Mémoires de l'Academie des Sciences de l'Institut, etc.*, 1818, p. 481.

(²) K. Haass, *Berl. Ber.*, 1884, S. 2249.

L'hydrate de l'oxyde de cadmium fut quatre fois de suite traité par le peroxyde d'hydrogène de la même manière et les produits obtenus après chaque traitement furent soigneusement lavés et desséchés dans un dessiccateur. Afin d'établir la composition du peroxyde de cadmium, j'ai pris après chaque traitement un échantillon. Quant au peroxyde de zinc, qui est parfaitement analogue à celui de cadmium, je me suis borné à un échantillon traité quatre fois par le peroxyde d'hydrogène.

Dosage. — L'oxygène des peroxydes ([1]) qui, par l'action des acides, sert à la formation du peroxyde d'hydrogène, a été déterminé à l'aide du permanganate de potassium. En calcinant des peroxydes dans un tube à boules, j'ai obtenu la quantité d'oxyde; un tube en V contenant du chlorure de chaux et un tube à boules de Liebig, rempli d'une solution de potasse, donnaient les quantités d'eau et d'acide carbonique

	a. Produit d'un traitement			Produit de		
	I.	II.	Moyenne.	deux traitements. *b.*	trois traitements. *c.*	quatre traitements. *d.*
O_p	4,63	4,30	4,46	4,10	5,07	4,15
Cd O	84,66	83,82	84,24	84,34	84,64	82,90
H^2O	4,98	5,27	5,12	5,48	4,90	5,22
CO^2	6,77	7,17	6,97	6,47	5,01	8,35

En retranchant la quantité de carbonate de cadmium correspondant à l'acide carbonique, on trouve :

	a.	*b.*	*c.*	*d.*	Moyenne.	Théorie pour $CdO^2Cd(OH)^2$.
O_p	6,06	5,46	6,33	6,10	5,99	5,52
Cd O ...	86,98	87,24	87,42	86,22	86,96	88,27
H^2O	6,96	7,30	6,25	7,68	7,05	6,21

([1]) Désigné par O_p.

Ainsi la composition du peroxyde de cadmium

$$CdO : O_p : H^2O = 1 : 0,54 : 0,57$$

est assez stable dans les quatre cas de préparation. Le rapport entre l'oxyde et l'oxygène est aussi le même, comme l'ont démontré des analyses faites instantanément après la préparation

(1) $$CdO : O_p = 1 : 0,5,$$
(2) $$CdO : O_p = 0,9 : 0,5.$$

Le même rapport fut trouvé par l'analyse d'une portion traitée par l'ammoniaque

$$CdO : O_p = 1 : 0,57.$$

En raison de tout ce qui vient d'être exposé, nous aurons pour formule du peroxyde de cadmium

$$CdO^2Cd(OH)^2.$$

Le peroxyde de zinc fut trouvé présenter la même composition. La moyenne des deux analyses après l'exclusion du carbonate de zinc sera

	Pour 100.
O_p	7,30
ZnO	81,22
H^2O	11,48

d'où

$$ZnO : O_p : H^2O = 1 : 0,46 : 0,63,$$

c'est-à-dire que le peroxyde de zinc a la composition

$$ZnO^2Zn(OH)^2.$$

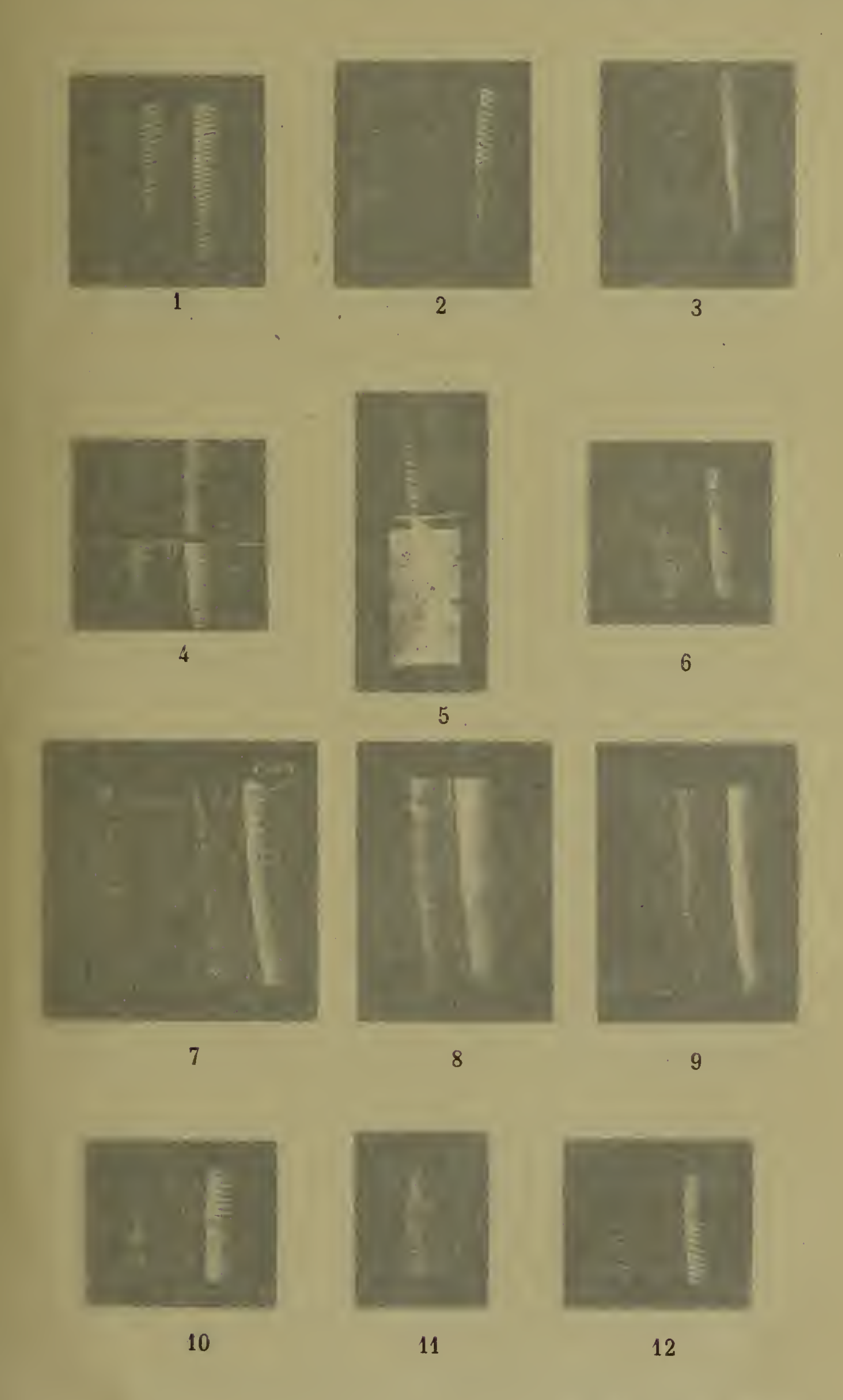
Propriétés. — Les peroxydes de zinc et de cadmium sont des corps de structure cristalline fine : le peroxyde de cadmium est jaune, celui de zinc est blanc. Le premier est insoluble dans l'ammoniaque; traités par les acides, ils donnent naissance à du peroxyde d'hydrogène. Comme l'ont

démontré des expériences directes, l'oxygène du peroxyde se combine plus facilement avec l'hydrate de l'oxyde de cadmium. Chauffés, ces peroxydes se décomposent graduellement :

	Température ordinaire.	100°-120° pendant deux heures.	120°-145° pendant trois heures.
$CdO : O_{p}$.....	1 : 0,40	1 : 0,34	1 : 0,28
$ZnO : O_{p}$......	1 : 0,46	1 : 0,33	1 : 0,23

La décomposition complète a lieu à une température située au-dessus de 180°.

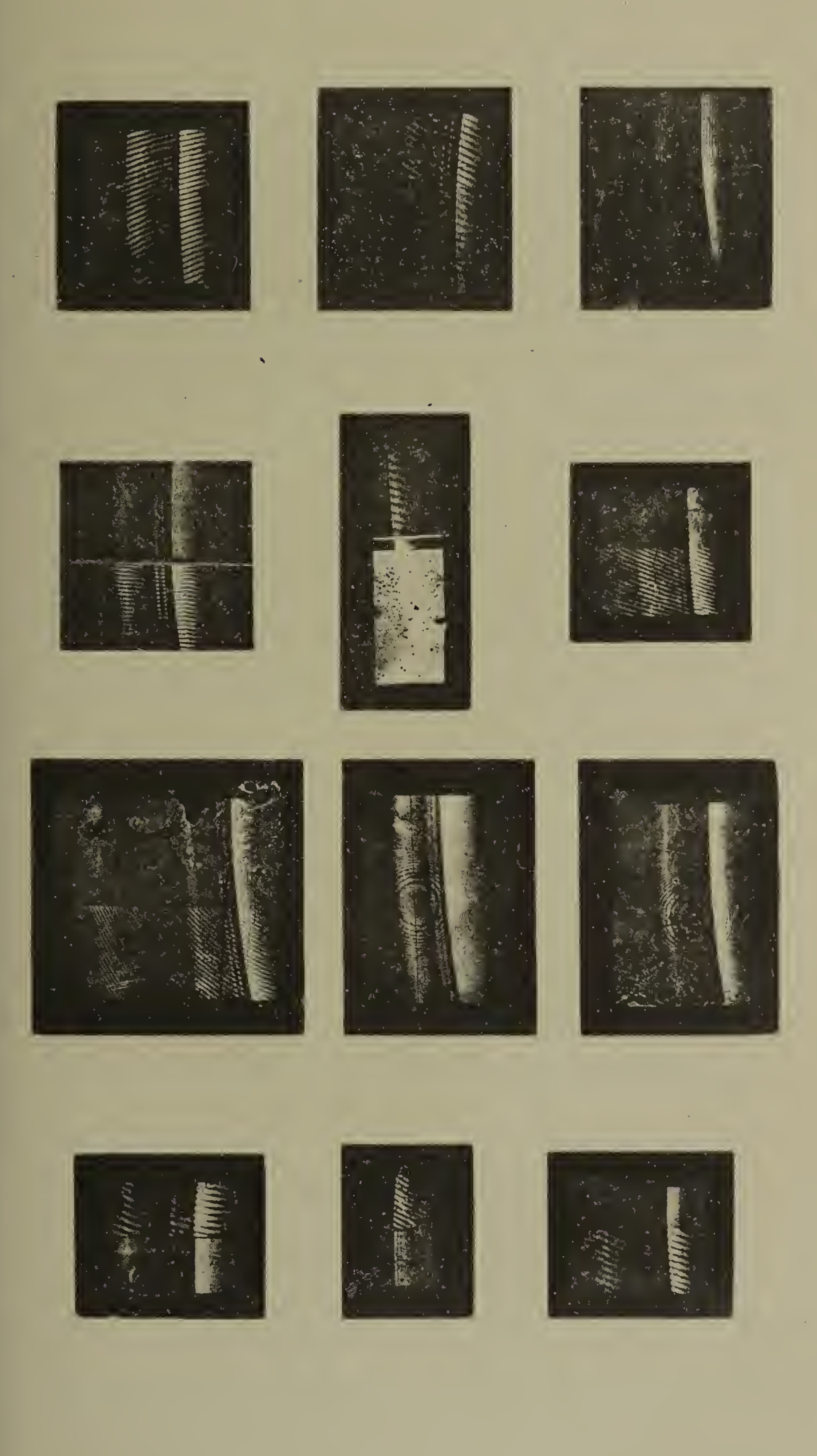
Ce travail a été fait au laboratoire de M. Flavitzky, à l'Université de Kazan.



Photocollographie Berthaud.

ONDES STATIONNAIRES ET DIRECTION DE LA VIBRATION DE LA LUMIÈRE POLARISÉE;

Par M. Otto WIENER.



QUELQUES FIGURES D'APPAREILS CHIMIQUES, SYRIAQUES ET LATINS, AU MOYEN AGE;

Par M. BERTHELOT.

L'étude de la Chimie au moyen âge est fort imparfaitement connue, parce qu'elle repose presque exclusivement sur des publications imprimées du XVIe au XVIIIe siècle, tels que le *Theatrum chemicum*, la *Bibliotheca chemica* de Manget, l'*Artis auriferæ*, etc., etc. Les auteurs de ces publications, imbus des illusions alchimiques, se sont attachés surtout aux théories et doctrines mystiques, de préférence aux faits positifs, et ils ont reproduit, sans aucune critique, les textes qui leur paraissaient faire autorité sous ce rapport, ne se préoccupant guère ni des dates réelles de ces écrits et des découvertes contemporaines qu'ils peuvent effectivement contenir, ni de la réalité des attributions faites à tel ou tel auteur, célèbre dans la tradition. C'est ainsi qu'une multitude d'opinions erronées, sur les personnes et sur les choses, et d'ouvrages antidatés ou pseudonymes, ont pris place dans l'histoire de la Chimie.

Pour rétablir cette histoire sur ses véritables bases, il est nécessaire de remonter jusqu'aux manuscrits et de traiter ceux-ci par les mêmes méthodes critiques que l'on applique aujourd'hui aux textes des auteurs grecs et latins.

Hœfer, l'un des premiers qui aient essayé de relire les vieux manuscrits, n'était guère initié à ces méthodes; il ignorait à peu près la Chimie, et, non content d'accepter les assertions des premiers éditeurs, il a trop souvent ajouté aux anciennes erreurs de nouvelles interprétations fantaisistes, en s'imaginant retrouver les inventions et les

idées modernes relatives aux gaz et à la composition des corps dans les phrases symboliques des vieux Traités.

Pour éviter de semblables mécomptes, il convient d'étudier ces vieux Traités sous la forme même qu'ils offrent dans leurs plus anciens manuscrits et en cherchant à saisir le sens exact qu'ils avaient pour les contemporains, ainsi que les faits réellement connus par ces derniers. En procédant ainsi pas à pas, en plantant, pour ainsi dire, des jalons successifs dans cette difficile étude, on pourra parvenir à la tirer du vague et du charlatanisme, qui l'ont obscurcie jusqu'ici, pour la ramener dans le domaine positif de l'Histoire de la Science.

A ce point de vue, il me paraît utile de donner aujourd'hui les figures des appareils alchimiques les plus anciens, non d'après les ouvrages imprimés, mais d'après les manuscrits; ces figures en apprennent souvent bien davantage que les textes eux-mêmes sur l'état des connaissances de leurs auteurs. J'ai déjà publié dans le présent Recueil les figures des appareils des alchimistes grecs (6e série, t. XII, p. 145; 1887. — *Voir* aussi mon *Introduction à la Chimie des anciens*, etc., p. 127). Celles que je vais présenter sont extraites de trois manuscrits: l'un syriaque, qui renferme des Traités de l'époque des Abbassides (xe siècle); les deux autres latins, écrits vers l'an 1300. Ce sont les plus anciennes figures qui soient connues, après celles des alchimistes grecs.

Donnons quelques renseignements sommaires sur ces manuscrits; puis nous en reproduirons les figures.

I. — MANUSCRIT SYRIAQUE.

On sait que les Syriens ont traduit dans leur langue, à partir du ve siècle de notre ère, un grand nombre d'ouvrages grecs de Philosophie, de Médecine, de Mathématiques, d'Astronomie, etc., et que ces traductions, propa-

gées par les médecins syriens des premiers califes, ont été le point de départ de la culture arabe. Des Traités alchimiques furent également traduits. Le nom de Sergius, l'un des premiers savants qui concoururent à cette œuvre générale de traductions, figure dans la *Collection des alchimistes grecs* ([1]). Ebed Jésus, autre Syrien, avait traduit la prétendue lettre d'Aristote à Alexandre sur le grand Art ([2]), ouvrage alchimique dont nous possédons une interprétation latine, entremêlée de gloses et d'interpolations faites par les moines du moyen âge. Nous trouvons aussi cité parmi les traductions syriaques un Traité de Démocrite : *De corporum solutione in partem individuam* ; « Sur la résolution des corps en leurs éléments séparés (?) », qui paraît être alchimique. Dans un livre de biographie médicale de Ebn Abi Osaïba (1203-1269), livre tiré lui-même d'un ouvrage de Mohamed ben Ishak, qui va jusqu'en 987, il existe un Chapitre sur les alchimistes ([3]).

Presque toutes ces traductions syriaques sont perdues. Cependant le British Museum possède une Alchimie syriaque manuscrite (MVII des Ms. syriaques, Egerton, 709). La copie est du XVIe siècle ; mais l'ouvrage remonte vers le temps des Abbassides et se rattache étroitement à la tradition grecque, d'après l'examen que j'ai pu faire de son contenu. En effet, j'en ai fait prendre une copie à Londres ([4]), avec l'aide de M. l'abbé Graffin, et M. Rubens Duval, dont les savants connaissent la compétence spéciale en cette matière, a eu l'obligeance d'en faire, à mon intention, une traduction littérale, que nous publierons prochainement.

([1]) *Introd. à la Chimie des anciens*, p. 110, 111, 296.

([2]) Assemani, *Bibliothèque orientale*, t. III, p. 361.

([3]) Wenrich, *Sur les traductions syriaques, arabes, etc., des auteurs grecs* (en allemand ; Leipzig, 1842).

([4]) Le Ms se compose de deux portions : l'une en langue syriaque, l'autre en langue arabe. J'ai fait copier seulement la première, qui occupe 56 folios, c'est-à-dire 112 pages.

En tête de cet ouvrage se trouvent les signes des sept planètes et des métaux et éléments qui leur sont consacrés; puis les signes des douze signes du zodiaque et des minéraux qui leur sont dédiés; à la fin (f. 56 *a*), on voit des dessins d'appareils.

Or les signes des planètes et métaux sont les mêmes que ceux des alchimistes grecs; à cela près qu'ils sont disposés horizontalement, au lieu d'être verticaux. En voici la liste ([1]), avec traduction :

1° Un petit cercle avec une sorte de panache triangulaire, signe qui signifie : « le soleil, le feu ; dans le 7e signe du zodiaque ». (Le nom de l'or est sous-entendu ; mais, dans le corps de l'ouvrage, il se trouve désigné précisément sous ce signe.)

2° Un croissant : « la lune, l'eau ; dans le 10e signe du zodiaque ».

3° Une double pointe surmontant un petit cercle placé sur une ligne droite normale au cercle et qui se termine à l'opposé par une sorte de croissant ([2]), signe qui signifie : « Jupiter, le plomb (blanc), l'étain, Bel ; dans le 6e signe du zodiaque, l'air ».

4° Un cercle sur une ligne droite normale : « Bilati, c'est à-dire Aphrodite, le cuivre blanc, la terre, le cuivre rouge ; dans le 8e signe du zodiaque ; Astera (Astarté?) ».

5° Une flèche traversant un petit cercle : « Mars, le fer (en persan et en arabe), *sahim, mirrikh, djalmi*, le feu ; dans le 8e signe du zodiaque ; fer trempé, acier ».

6° Une sorte de μ grec : « Saturne, le plomb noir (en

([1]) Cf. les signes alchimiques grecs : *Introd. à la Chimie des anciens*, etc., p. 104 et 112.

([2]) L'emploi de ce signe pour désigner Jupiter et l'étain montre que la liste actuelle a été empruntée aux Grecs postérieurement au VIe siècle ; car, à une époque antérieure, le signe de Jupiter était affecté à l'électrum, envisagé comme un métal spécial (*Introd. à la Chimie des anciens*, etc., p. 82, 94, 95).

arabe) *abar;* (en persan) *asrob;* la terre; dans le 4e signe du zodiaque; de Camosh (?) ».

7° Un signe spécial : « Mercure, vif-argent; (en arabe) *maflouh;* l'air et le feu; dans le 9e signe du zodiaque; de Nébo (?) ».

Je ne poursuivrai pas plus loin ici cette exposition des signes du manuscrit syriaque, me bornant à dire pour le moment qu'on y trouve, entre autres, une traduction pure et simple des premières recettes de la Chrysopée grecque du pseudo-Démocrite. Sans nous arrêter davantage à l'examen du texte lui-même, reproduisons les figures d'appareils inscrites au folio 56 *a*.

J'ai fait photographier à Londres ces figures, avec le concours obligeant de M. Wallis Budge, Assistant keeper au British Museum, qui a bien voulu copier aussi pour moi une page du texte; je dois lui adresser ici mes remerciements. J'ai fait exécuter par M. Michelet les photogravures des figures, en dimensions linéaires doubles; ce sont ces photogravures que je vais reproduire, avec la traduction, par M. Rubens Duval, des légendes syriaques et arabes qui les accompagnent.

I. — *Alambic.*

Cet alambic est pareil à celui de Synésius (*Introd. à l'étude de la Chimie des anciens,* etc., p. 164, *fig.* 40).

A côté se trouve une inscription, non reproduite ici, qui signifie *premier ustensile.*

A la partie inférieure, on lit : « le four », ou plutôt « le fourneau » : c'est le καμήνιον de la *fig.* 137 (p. 161) de l'*Introd. à la Chimie des anciens;* ou plutôt le καύστρα des *fig.* 14, 15, 16 des pages 138, 139, 140. Il porte ici une sorte d'appendice latéral, indiquant peut-être la porte d'entrée.

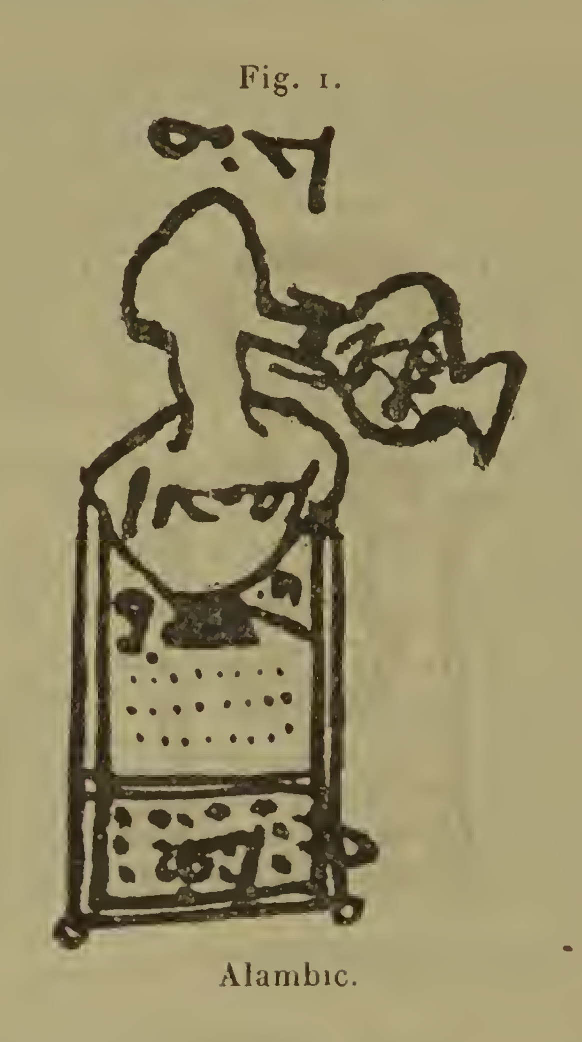
Dans la chaudière est inscrit : « l'alambic » (*alabica*).

Au-dessus de l'appareil : « la cornue », ou plutôt le chapiteau.

Enfin « le récipient » porte aussi son inscription.

Entre le foyer du fourneau et la chaudière, il existe un appareil cylindrique spécial, probablement un bain de cendres ou un bain de sable, désigné par des lignes ponc-

Fig. 1.



Alambic.

tuées (c'est-à-dire percé de trous?), et une ébauche d'inscription. Ce bain-marie ou bain de sable existe aussi dans la *fig.* 40 de l'appareil de Synésius; le plan des deux alambics est donc exactement le même et ils relèvent d'une même tradition.

II. — *Vase à digestion.*

Cet instrument rappelle les vases à kérotakis des *fig.* 20 et 21, p. 143 de l'*Introduction à la Chimie des anciens*, etc.; il se rapproche surtout de l'aludel, qui en dérive (voir *Introd.*, p. 145 et 162) et dont on peut voir une figure à la page 172. Il rappelle spécialement le *vas primum*, *fig.* 10 de la

page 540 dans la *Bibliotheca chemica* de Manget, t. I. Il est placé sur un fourneau tout pareil à celui de l'alambic.

En voici les inscriptions :

Au bas du vase : « La racine ».

Sur le côté : « Celle qui fait monter ».

A la partie supérieure : « Celle-ci est celle qui fait croître ».

Fig. 2.



Vase à digestion.

Ces expressions peuvent être interprétées à l'aide des inscriptions de l'aludel. reproduit dans l'*Introduction à la Chimie des anciens*, etc., p. 170 et 171.

En effet, la partie inférieure de cet aludel est appelée le « vase où l'on évapore » : mot à mot « celui où l'on évapore » ; style tout à fait analogue à celui des inscriptions de notre figure actuelle. Le produit évaporé ou sublimé monte par le tube intermédiaire de l'aludel en question, et arrive en haut dans le « vase où l'on ramollit », expression qui répondrait à « celle qui fait croître » du Ms. syriaque, ainsi que je vais l'expliquer.

En effet, c'était dans ce dernier vase que se trouvait l'objet métallique, la feuille de cuivre ou de laiton, par exemple,

destinée à prendre l'apparence de l'argent sous l'influence des vapeurs d'acide arsénieux, d'arsenic métallique, ou de mercure, émanées du fond de l'appareil, suivant l'artifice ordinaire des alchimistes. Si l'on voulait imiter l'or, on y plaçait de même une feuille ou un objet d'argent, qui jaunissait peu à peu sous l'influence des vapeurs de soufre, de sulfure d'arsenic, ou analogues. Or, par cette action des vapeurs, le métal était d'abord ramolli, avant d'être coloré; conformément aux procédés généraux de la teinture des étoffes, que les alchimistes appliquaient aussi aux verres et aux alliages métalliques. En même temps, le poids du métal s'accroissait; ce qu'exprime l'inscription supérieure de la figure syriaque.

Les titres d'articles : « Pour accroître le poids de l'or », si fréquents chez les alchimistes, sont conformes à cette interprétation. Le mot « racine » paraît répondre au résidu, *fæces* ou *caput mortuum*, de l'opération. Ajoutons que les mots « racine » et « croître » rappellent les analogies si fréquemment invoquées entre la transformation alchimique et la croissance des plantes.

L'appareil que nous examinons ici est soutenu, à l'aide d'une sorte de couronne, sur un fourneau tout pareil à celui de l'alambic; à cela près que le cylindre intermédiaire jouant le rôle de bain-marie n'est pas ponctué. La flamme ou les gaz du fourneau agissaient sans doute directement sur le fond de l'appareil.

Cet appareil répondrait en somme au καρκίνος (écrevisse ou scorpion), instrument de condensation rétrograde, que j'ai décrit, figuré et commenté dans les pages 145, 162, 171 de l'*Introduction*, etc. On trouve même dans les quelques lignes du texte syriaque qui précède les figures, les mots « huile de scorpion », qui paraissent se rapporter aux opérations actuelles : le mot scorpion (ou écrevisse) s'appliquant non à un animal, mais à l'appareil à digestion décrit ici.

III. — *Chambre de grillage.*

C'est un vase quadrangulaire, entouré d'un bain de sable, ou d'un fourneau : peut-être la projection de la *fig.* 6. Aucune figure analogue n'existe chez les alchimistes grecs.

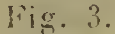
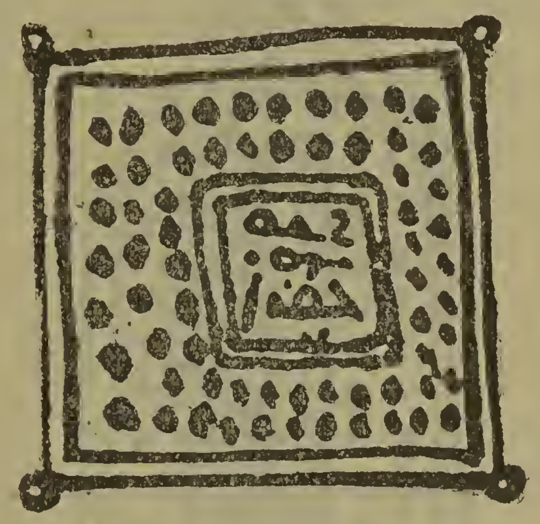


Fig. 3.



Chambre de grillage.

Inscription : « Pour rôtir la racine ».

La racine paraît être, d'après ce qui précède, le résidu ou *caput mortuum* du récipient inférieur de l'aludel, résidu obtenu après sublimation d'une pyrite ou d'un sulfure arsénical (*Introd. à la Chimie des anciens,* etc., p. 260).

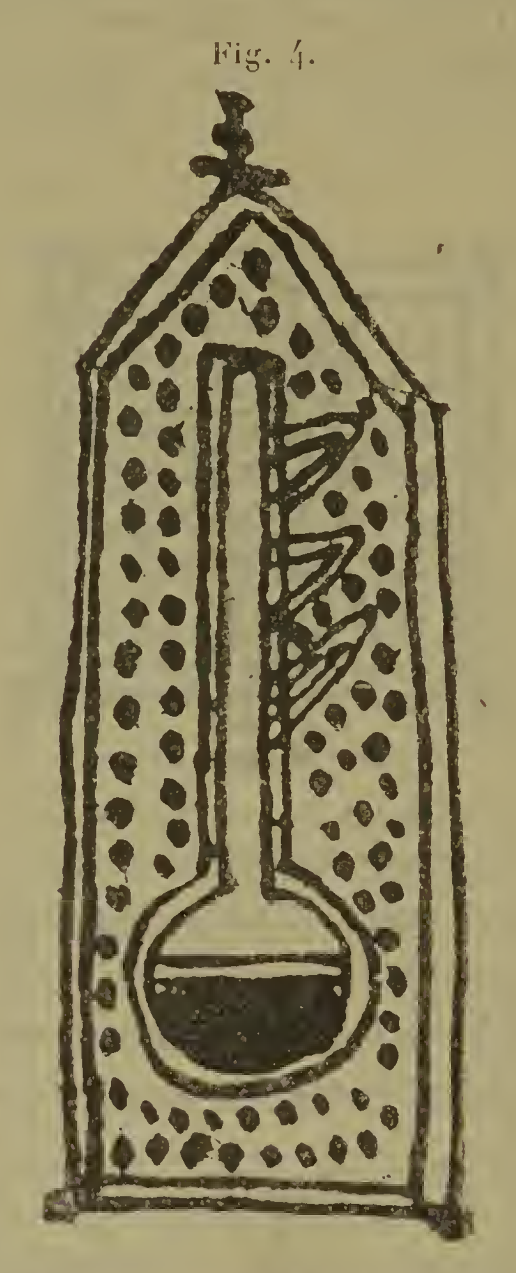
IV. — *Fiole à digestion.*

Ce dessin rappelle les *fig.* 37, à droite (p. 161), et 38 (p. 163) de l'*Introduction à la Chimie des anciens.* C'est une variante de la kérotakis ancienne, qui s'était dédoublée en quelque sorte, pour donner naissance à deux ordres d'appareils : l'aludel proprement dit, en terre cuite, destiné à opérer des sublimations et grillages de sulfures, vers la température rouge, et les vases de digestion au bain-marie, chauffés à une très douce chaleur, dans lesquels on travaillait avec le mercure et avec des liquides aqueux.

La figure même rappelle les *vas secundum* et *quintum* de

la page 540 de la *Bibliotheca Chemica* (t. I), ainsi que les fioles closes avec figures allégoriques du *Mutus liber,* qui termine le même volume de cet ouvrage.

Fig. 4.



Fiole à digestion, sous une enveloppe ou cloche.

On peut en rapprocher aussi la fiole de droite de la *fig.* 37, p. 161 de l'*Introd. à la Chimie des anciens,* etc.

Le liquide intérieur est clairement indiqué dans la *fig.* 4. Il y a trois appendices latéraux, dont la destination est obscure. Peut-être étaient-ils destinés à opérer des condensations successives, de façon à faire retomber les produits dans la fiole.

Les ponctuations de l'enveloppe semblent indiquer un

appareil percé de trous, bain de sable ou bain d'air; mais le foyer n'est pas figuré : le tout rappelle l'une des figures de Chimie attribuée à Geber (fiole sous une grille), qui sera donnée plus loin (p. 456, *fig*. X).

Pas d'inscription.

V. — *Bain-marie.*

Fig. 5.

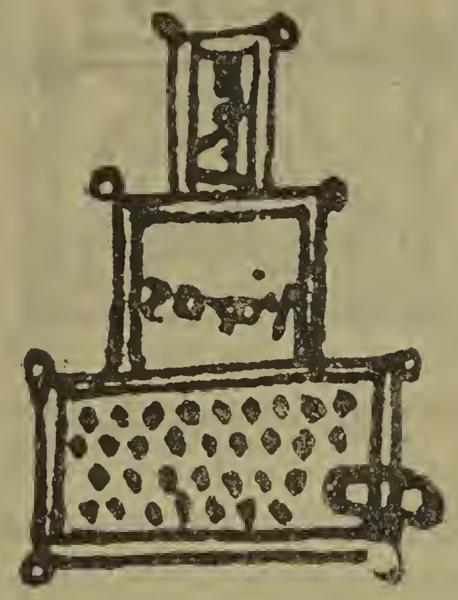


Bain-marie à eau chaude pour faire digérer un appareil central.

L'inscription porte : « L'eau chaude. »

VI. — *Appareil de sublimation.*

Fig. 6.



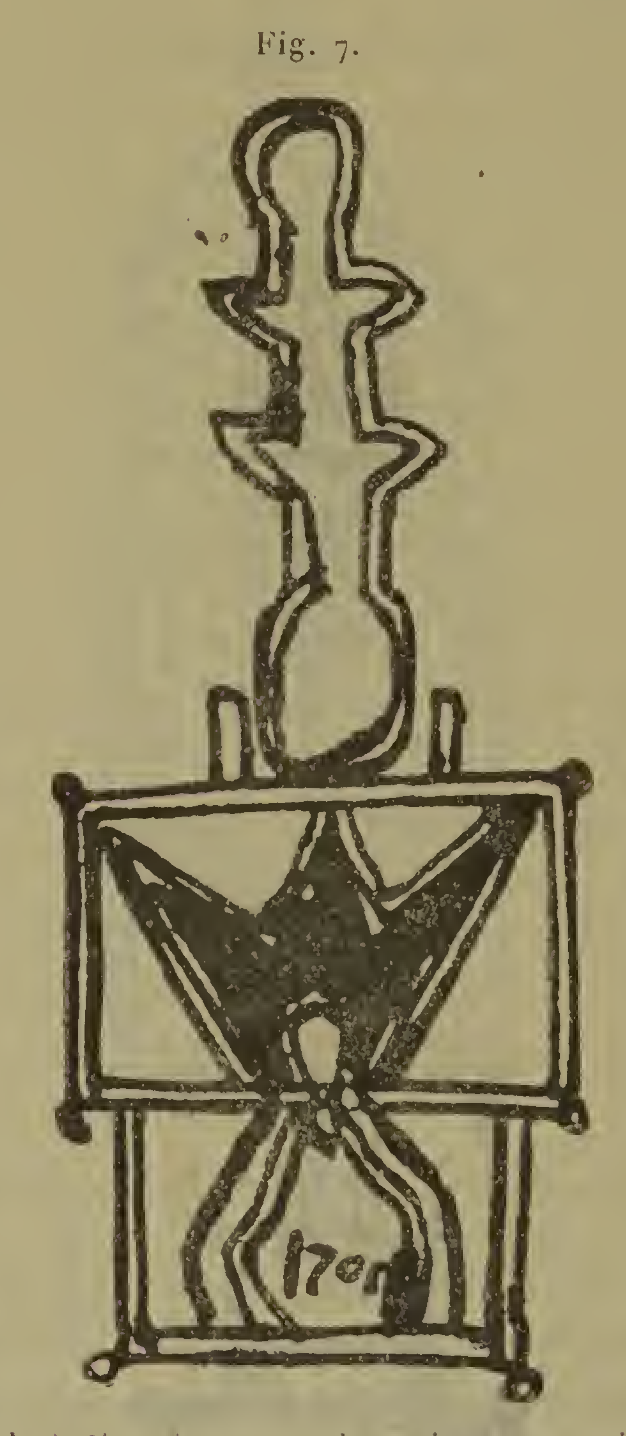
Appareil de sublimation sur son fourneau.

Les inscriptions sont d'une lecture incertaine.

VII. — *Fiole à digestion.*

La forme est analogue à celle de la *fig.* 4, quant aux appendices. Il y a une sphère supérieure. Pas de liquide

Fig. 7.



Fiole à digestion et condensations successives.

intérieur, ni de cloche enveloppante, ni d'étuve. La fiole est simplement posée, entre deux supports latéraux, sur un fourneau de forme singulière.

Le tout rappelle d'une façon générale la fiole à ὄπτησις,

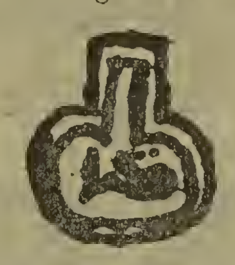
à gauche de la *fig.* 37, p. 161 de l'*Introd. à la Chimie des anciens,* etc.

Inscription en bas : « Fourneau ».

VIII. — *Fiole.*

Ceci rappelle la *fig.* 42 de la page 165 de l'*Introduction.* La forme de cet appareil est d'ailleurs banale.

Fig. 8.



Fiole à fond rond.

Inscription : « L'eau » ; c'est-à-dire que la fiole est destinée à chauffer un liquide aqueux.

IX. — *Appareil à digestion.*

Fig. 9.



Appareil à digestion, dans une enceinte.

Pas d'inscription.

X. — *Appareil per descensum* (?).

Inscription de la partie supérieure : « Chauffage. »

Fig. 10.



Appareil *per descensum* (?).

Partie moyenne : « La racine », c'est-à-dire la matière fixe destinée à être grillée (*voir* plus haut).

Si l'on retournait toute la figure, on aurait un simple appareil de grillage.

XI. — *Kérotakis* (?).

Pas d'incription.

Cet appareil, de forme singulière, rappelle les kérotakis, ou instruments de digestion à palette des alchimistes grecs (la *fig.* 25, p. 149, de l'*Introduction à la Chimie des anciens,* par exemple; ou bien encore les *fig.* 22 et 23 des p. 146, 147). Sur cette palette, vers le centre, on plaçait les objets métalliques destinés à être attaqués, ramollis et teints par les vapeurs mercurielles, arsénicales ou sulfurées (*voir* plus haut, p. 439).

L'appareil actuel semble pourvu de deux petits récipients latéraux, disposés pour recevoir les produits liquéfiés.

Le chapiteau supérieur devait condenser les vapeurs mercurielles et les faire retomber sur l'objet.

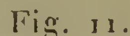


Fig. 11.



Appareil analogue à la kérotakis.

La partie inférieure est chauffée sur un très petit foyer, et enveloppée d'un cylindre, qui maintient cette partie basse à une température convenable.

XII. — *Appareil à digestion.*

Inscription : « Qui fait engendrer entre ... ».

Cet appareil semble une sorte de kérotakis, analogue à celle de la *fig.* 22, p. 146, de l'*Introduction à la Chimie des anciens,* ou bien de la *fig.* 25, p. 145. Elle est ici posée sur un trépied, le tout enveloppé d'une cloche disposée sur un fourneau.

Fig. 12.



Appareil à digestion.

XIII. — *Appareil analogue.*

C'est une variante, grossièrement dessinée, du même appareil : la ligne horizontale supérieure tracée ici est incertaine, parce qu'elle se confondait avec le bord de la page du manuscrit.

Inscription, à droite : « Chauffage ».

Sur le côté gauche, obliquement : « Construction en terre ».

A la partie inférieure : « Les étuis » ou gaînes. Ce nom est singulier : je n'en vois pas l'interprétation, à moins qu'il ne s'agisse de tubes destinés à établir un courant ascendant d'air chaud dans l'appareil.

Fig. 13.



Appareil analogue.

XIV. — *Alambic.*

Fig. 14.



Alambic.

Inscription : « Instrument pour produire (l'eau) divine. »

XV. — *Cornue et récipient.*

Inscription sur le col de la cornue : « L'arc recourbé » ; sur le récipient (non reproduit) : « Le lieu d'arrêt ».

Fig. 15.



Cornue.

C'est une cornue de la forme actuelle, adaptée à un grand ballon qui n'a pas été reproduit, parce qu'il est tracé au travers même des lignes de la rédaction proprement dite et sur ces lignes. La cornue est d'ailleurs sur la marge de la page. Ces détails montrent que toute la dernière figure a été ajoutée, après coup, par l'un des propriétaires du manuscrit, à une époque plus moderne. Je l'ai donnée, pour ne rien omettre ; mais elle n'appartient à la tradition antique ni par sa forme, ni par la manière dont elle a été insérée dans le manuscrit.

Au contraire, les autres appareils qui viennent d'être reproduits sont régulièrement inscrits sur le folio 56 du Manuscrit, et contemporains probablement de sa première rédaction. Ils marquent une ancienne phase de construction des appareils alchimistes, à une date voisine de celle qui répond aux kérotakis du Ms. de Saint-Marc, et antérieure probablement à la date des figures du Ms. 2327 (voir *Introd. à la Chimie des anciens,* p. 129, 152, 169). En effet, dans ces dernières, les palettes de digestion ont

disparu. Les appareils de l'ouvrage syriaque offrent dès lors un certain intérêt et fournissent des termes nouveaux de comparaison.

II. — MANUSCRITS LATINS.

Venons maintenant aux figures tirées des auteurs latins. Celles que je vais reproduire sont contenues dans deux des manuscrits alchimistes les plus vieux de la Bibliothèque nationale, manuscrits dont la date peut être approximativement fixée vers l'an 1300, d'après les paléographes, et d'après les indications précises de certains personnages que j'y ai trouvés mentionnés [1]. Ces manuscrits comptent chacun près de 200 folios et renferment un grand nombre de traités d'auteurs variés : la plupart traduits de l'arabe; d'autres, en petit nombre, dus à des écrivains latins, dont les plus modernes sont tout au plus contemporains d'Arnaud de Villeneuve. Aucun de ces manuscrits ne contient de signes représentatifs des métaux ou de leurs dérivés, tels que les signes traditionnels des alchimistes grecs ou de l'alchimie syriaque, signes qui ont reparu plus tard au XVe siècle, mais qui avaient cessé d'être en usage au XIIIe, chez les Latins. Deux de ces Traités, un dans chaque manuscrit, sont les seuls qui aient des figures inscrites sur les marges. Ce sont des dessins d'appareils, au trait, très nets, sans aucun symbolisme, les plus anciens, je le répète, après ceux des alchimistes grecs et syriens. Je vais les reproduire tous, d'après des décalques, en grandeur identique aux dessins.

1° *Ms. latin 6514 de la Bibliothèque nationale.*

On y trouve un Traité attribué à Geber, sous le titre : *Summa collectionis complementi occulte secretorum nature; prohemium perfectionis in arte.*

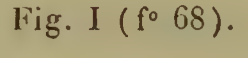
C'est le grand Traité imprimé dans la *Bibliotheca chemica*

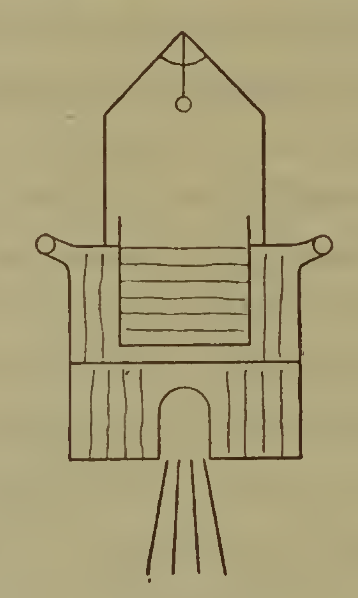
---

[1] Voir *Journal des Savants*, juin 1891.

et dans beaucoup d'autres collections des siècles derniers, sous un titre un peu différent : *Summa perfectionis magisterii in suâ naturâ.* La marche générale du texte et ses Divisions et Chapitres sont les mêmes dans notre manuscrit que dans la *Bibliotheca chemica,* sauf certaines variantes qu'il n'y a pas lieu de relever ici. Plusieurs de ces figures sont analogues à celles de la page 540 du t. I de la *Bibliotheca chemica;* mais avec des formes assez différentes et plus anciennes : celles de la *Bibliotheca chemica* paraissant avoir été accommodées à la fantaisie du dessinateur; tandis que celles que je vais reproduire portent un cachet de simplicité et de sincérité. Ce sont les formes mêmes des appareils du XIIIe siècle.

En voici l'énumération : j'ai ajouté des numéros d'ordre en chiffres romains, mais j'ai conservé tous les noms latins :


Fig. I (f° 68).



Appareil à sublimation.

La partie supérieure porte le nom de *alutel* (aludel), au-dessous : *sublimatio;* à la pointe d'en haut : *foramen* (trou), pour laisser échapper les gaz et introduire la tige dont il va être question; en bas : *ligna* (bois de chauffage).

Le fourneau porte des oreilles, ou orifices latéraux, pour laisser échapper la fumée.

L'objet à sublimer, le sel ammoniac, par exemple, était placé dans une sorte de marmite, au-dessous de l'aludel. Cette marmite paraît chauffée par une circulation des gaz de la combustion, et non par le contact direct du bois en ignition.

Fig. I *bis* (même f°).



Aludel.

C'est l'aludel et sa marmite, dessinés séparément.

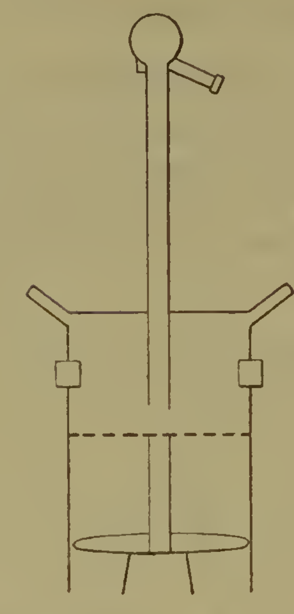
Fig. II (f° 69).



Tige d'essai (*baculus*).

Cette tige est en terre cuite. Elle est munie d'un renflement percé d'un petit trou, qui arrive jusqu'au centre. D'après le texte, on l'introduisait par l'orifice supérieur de l'aludel, puis on la retirait au bout de quelque temps, afin de vérifier s'il se condensait encore quelque chose dans le trou du renflement.

Fig. III (f° 69 v.).

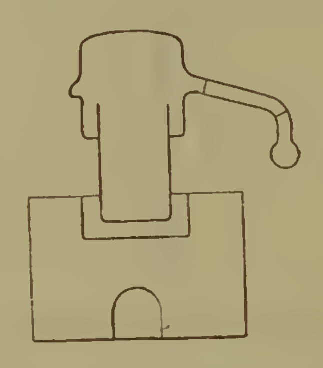


Alambic (*Alembich*).

Long cylindre très étroit, surmonté d'un chapiteau et enfoncé par sa partie inférieure dans une sorte de fourneau ou de bain d'air, au fond duquel paraît se trouver un petit foyer. Des jours (*fenestræ*) sont pratiqués latéralement.

C'est un appareil de sublimation, destiné au grillage de certains sulfures métalliques, appelés par l'auteur *magnésie*.

Fig. IV (f° 70).



Autre alambic.

C'est un alambic, beaucoup plus large et analogue à celui de Synesius et aux nôtres, destiné à la distillation des liquides.

Le mot même *alambic* se trouve au-dessus. Le récipient est appelé *ampullæ* (fiole). La partie inférieure est plongée

dans un bain-marie et le mot *olla* (marmite) inscrit au-dessous. Le tout se trouve placé sur un fourneau (*furnus*), dont on voit la porte.

Fig. V (f° 70).

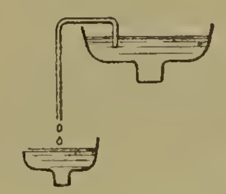


Vase pour distiller *per descensum* (*Vas distillationis per descensum*).

Ce mode de distillation, aujourd'hui tombé en désuétude, était fort répandu au moyen âge.

La figure indique seulement le récipient qui contenait l'objet destiné à subir cette opération. Mais on verra plus loin (p. 464) l'appareil complet.

Fig. VI (f° 71).



Vase de décantation et filtration (*Vas distillationis per filtrum.*)

Le mot *distillation* est employé ici dans son sens littéral : écoulement goutte à goutte; la figure montre une décantation faite au moyen d'un siphon étroit. Mais le titre semble impliquer le passage (simultané) du liquide à travers une chausse de feutre (*filtrum*).

Fig. VII (f° 71).

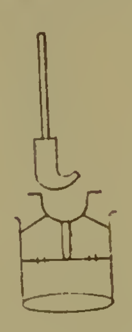


Pala, c'est-à-dire pelle (analogue à notre pelle de cuisine).

Son emploi est indiqué dans la figure suivante.

La pelle précédente paraît, en effet, destinée à agir sur une matière que l'on chauffe (pour la dissoudre, la fondre

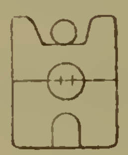
Fig. VIII.



Appareil de chauffage.

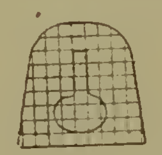
ou la calciner) dans une marmite ou vase ouvert, placé sur un fourneau.

Fig. IX.



Fourneau de calcination (*Furnus in quo calcinatio,* etc.) surmonté de sa marmite.

Fig. X (f° 71).



Four grillé (*furnus*) pour chauffer une fiole (*ampulla*).

Cet appareil ressemble à l'appareil n° 9 de l'Alchimie syriaque (p. 445). Peut-être doit-on le rapprocher aussi de l'appareil appelé *ventre de cheval* par Vincent de Beauvais, auteur du XIIIe siècle (*Spec. naturale,* L. VIII, Ch. LXXXVIII), et décrit par lui comme l'un des principaux instruments alchimiques : « Il consiste, dit cet auteur, en deux vases, dont l'un renferme de l'eau, l'autre du fumier de cheval. Il s'y trouve une fiole avec la préparation. Le

système est placé dans un fourneau et on brûle au-dessous un feu léger. »

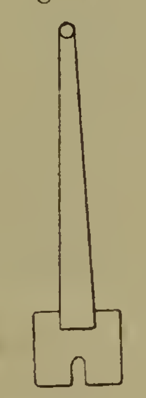
Fig. XI.



Bain de sable, ou de cendres, sur son fourneau avec une petite fiole.

C'est à peu près le même appareil que le précédent, mais avec le fourneau en plus.

Fig. XII.



Appareil pour la calcination du mercure (*Vas in quo argentum vivum coagulatur*).

La calcination du mercure était appelée à cette époque coagulation ou fixation du métal.

Il s'agit de la préparation de l'oxyde de mercure préparé *per se*, c'est-à-dire sans addition d'aucun corps étranger, dénomination que nous allons retrouver formellement dans l'une des figures suivantes (p. 461).

Fig. XIII.



Ringard (*Baculus cum quo projicitur ad fundum*).

Fig. XIV.



Fiole de fixation (*Ampulla coagulationis*).

2° *Autre manuscrit latin, écrit vers l'an* 1300.

Ms. 7156. Le seul traité accompagné de figures qui s'y trouve est au f° 138, sous le titre suivant :

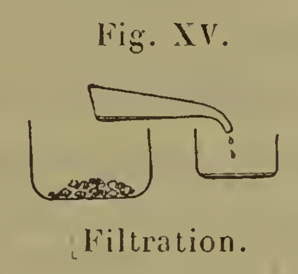
Practica Alchimiæ Jacobi Theotonici, quod ipse operatus est.

Traité pratique d'Alchimie, par Jacques l'Allemand : opérations qu'il a effectuées lui-même.

Ce nom de *Theotonicus* a été donné aussi à un autre auteur, prénommé Pierre ou Albert, lequel a été, par une exception rare au moyen âge, traduit du latin en grec : probablement à une époque contemporaine de Planude, qui a fait, vers le commencement du xive siècle, un certain nombre de ces traductions. J'ai analysé l'ouvrage de ce dernier chimiste dans mon *Introduction à la Chimie des anciens et du moyen âge,* p. 217 et suiv., et j'ai reconnu que son Traité est le même que l'*Alchimie latine,* attribuée à Albert le Grand, ouvrage de la fin du xiiie siècle, ou du commencement du xive. Le traité de Jacques l'Allemand n'a rien de commun avec celui d'Albert le Grand; il est purement pratique, très net, exact et sérieux : dans sa première Partie du moins, laquelle est consacrée à la description méthodique des opérations chimiques. Cet auteur paraît avoir réellement exécuté lui-même les opérations qu'il décrit; prétention que les alchimistes ont souvent affichée, sans la réaliser effectivement. Je crois utile de reproduire l'indication d'un certain nombre de titres de ses articles, afin de rendre plus claire la signification des figures et de donner en même temps une idée de l'état des connaissances chimiques en Occident vers la fin du xiiie siècle.

Procédé de distillation; mot qui comprenait aussi la filtration, comme le montre la figure suivante, qui indique une décantation, mais avec moins de netteté que la *fig*. VI.

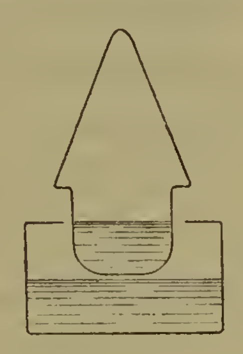
Fig. XV.



Filtration.

Manipulation (*De aptatione*) du sel gemme;
— du sel alkali (carbonate de potasse?).
Purification (*De perfectione*) des sels.
Préparation des aluns et des vitriols (*atramentorum*).
Manipulation des esprits (volatils).
Première dissolution du sel ammoniac.
Sublimation du sel ammoniac.
Sublimation du sel ammoniac par le procédé de la cloche.

Fig. XVI (f° 139, v.)



Vas sublimationis salis ammoniaci.

C'est la *fig*. I de la p. 452, c'est-à-dire l'aludel. Cette forme des appareils de sublimation était inconnue des alchimistes grecs. Nous voyons ici apparaître un condenseur conique à large surface, en forme de cloche (*De sublimatione ad modum campanæ*).

Fixation du sel ammoniac. Cette fixation consiste, en réalité, dans sa transformation en chlorure de calcium par

la chaux, le gaz ammoniac étant perdu. Le mot *fixation* s'appliquait donc à des combinaisons et réactions très diverses. Je vais donner la traduction de l'opération précédente, pour montrer la netteté des descriptions de notre auteur et de son époque.

« Fixation du sel ammoniac. On le broie, on le mêle avec son poids de chaux vive bien tamisée. On broie le tout sur le marbre avec soin. Prenez garde à l'odeur très violente qui s'en exhale, et qui est malsaine ([1]). Placez ensuite dans une fiole de verre bien lutée et laissez dessécher. — Ensuite mettez dans un fourneau et chauffez lentement, jusqu'à ce que toute trace d'humidité ait disparu. Puis fermez le vase avec son couvercle spécial, lutez pour que rien ne puisse s'échapper (*ut nullo modo respiret*). Faites agir le feu sur le vase, jusqu'à ce qu'il soit entièrement en incandescence au milieu du feu. Alors, laissez-le refroidir. C'est le sel ammoniac fixé. — Extrayez-le du vase, broyez, mettez dans un vase de verre, versez dessus de l'eau chaude pour le dissoudre. Filtrez. Versez sur le résidu d'autre eau, filtrez et répétez ces opérations jusqu'à ce qu'il ne reste plus de goût salin. Puis évaporez ces eaux à un feu doux jusqu'à solidification, dans un vase de verre. Augmentez le feu vers la fin. Le produit est blanc; il doit être renfermé, parce qu'il se résout (en liquide) très vite, spontanément ([2]). Employez-le pour les œuvres pour lesquelles on prescrit le sel ammoniac fixé. »

Manipulation du mercure.

Lavage du mercure brut.

Sublimation du mercure brut.

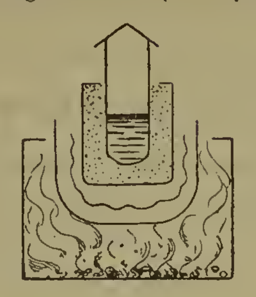
Mortification (c'est-à-dire extinction) du mercure.

Sublimation du mercure dans un vase de verre.

([1]) Notre gaz ammoniac.

([2]) Déliquescence du chlorure de calcium.

Fig. XVII (f° 140).



Vas vitreum sublimationis mercurii.

Le vase de verre n'est pas chauffé directement, mais par l'intermédiaire d'un double bain de sable ou de cendres.

Fixation du mercure.

Mercure fixé par lui-même : *De fixatione mercurii per se*. C'est la préparation de l'oxyde de mercure, qui a tant préoccupé les chimistes jusqu'au jour où elle est devenue le point de départ de la découverte de l'oxygène et de l'analyse de l'air atmosphérique. On pourrait trouver la trace confuse de cette opération chez les alchimistes grecs. Mais la préparation présente est décrite avec plus de netteté. Elle a pour objet, d'après l'auteur, d'enlever au mercure sa liquidité (*humiditas*).

Fig. XVIII.



Vas sublimationis mercurii per se.

C'est la *fig.* XII, plus complète.

L'opération s'exécute dans un cône très allongé, avec une tige de fer centrale, destinée à détacher l'oxyde des parois et à faire retomber le mercure volatilisé. Le tout est chauffé doucement sur un fourneau, ou plutôt sur un bain de sable. L'opération durait trois à quatre jours et autant de nuits.

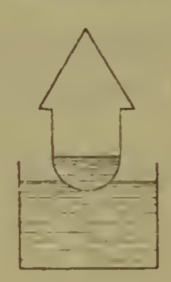
Le résultat paraissait si extraordinaire que l'auteur ajoute : « Ne révèle pas ceci, si ce n'est à ton plus fidèle ami ; car c'est un grand secret. »

Puis viennent d'autres procédés de fixation du mercure, notamment en l'amalgamant avec le plomb : ce qui était censé produire de l'argent. *Figitur in corpus lunare* (1) *bonum*.

Suivent : la préparation de l'arsenic (sulfuré), corps qui brûle les métaux ;

La sublimation de l'arsenic (sulfuré).

Fig. XIX.



Vas sublimationis arsenici.

Cette figure est analogue à la *fig*. XVI.

Rappelons que le mot *arsenic* signifie, chez les Grecs et les Latins, le sulfure d'arsenic ; il s'appliquait aussi aux produits de son grillage, oxysulfure et acide arsénieux. Quant à l'arsenic métallique, déjà connu des alchimistes grecs, il était désigné par eux comme un second mercure, le mercure tiré de la sandaraque (réalgar ou sulfure rouge

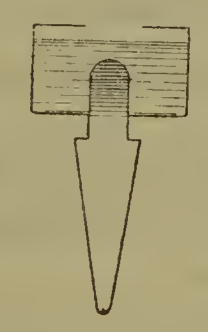
(1) *Luna* signifiait l'argent ; et l'auteur ajoute : *Serva, quia gaudebis*, « Conserve et tu t'en réjouiras ».

d'arsenic), par opposition au mercure tiré du cinabre (*Introduction à la Chimie des anciens*, p. 99, 239).

Quoi qu'il en soit, la sublimation de l'arsenic sulfuré se compliquait d'un grillage; car elle se termine dans Jacobus Theotonicus par les mots : *Collige arsenicum album pulchrum :* « Recueille le bel arsenic blanc », c'est-à-dire l'acide arsénieux. Ce dernier était déjà connu d'Olympiodore au ve siècle (*Introduction à la Chimie des anciens*, p. 67-68).

La distillation par en bas (*descensio*) de l'arsenic (sulfuré).

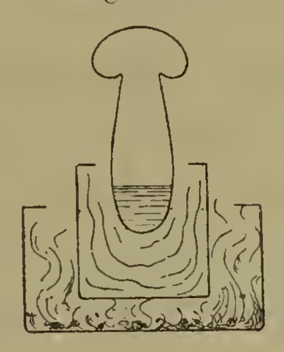
Fig. XX (f° 140).



Vas descensorium cum suo fornace.

Le vase est figuré avec son fourneau.
Suit la fixation de l'arsenic (sulfuré).
La distillation de la graisse.
La sublimation du soufre à grand feu.

Fig. XXI.



Vas sublimationis cum forti igne.

Il y a un bain de sable, interposé entre le fourneau et le vase à sublimation.

L'auteur expose ensuite la rectification du soufre.

La bonne sublimation du soufre.

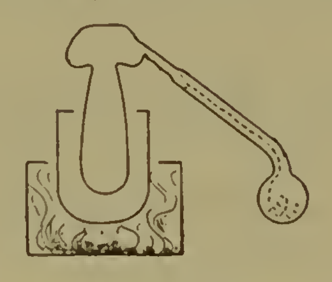
La fixation du soufre.

La fusion du soufre.

La distillation.

La distillation des liquides (*humiditates*).

Fig. XXII (f° 141).



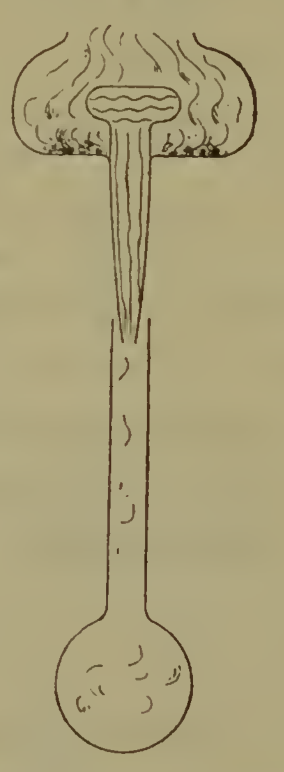
Vas distillationis.

C'est une distillation à l'alambic, avec bain de sable intermédiaire. L'appareil est analogue à celui de la *fig.* IV et à l'alambic de Synésius.

La distillation des dépôts (*fecitatis*).

La distillation *per descensum.*

Fig. XXIII.



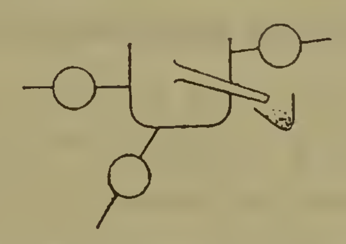
Vas distillationis per descensum.

Une figure analogue, mais plus éloignée de la réalité, se trouve à la page 540 du tome I de la *Bibliotheca chemica*.

La distillation des corps (métalliques).

Ce n'est pas une distillation au sens moderne, mais plutôt un procédé de fusion, comme l'indique la figure XXIV.

Fig. XXIV.



Vas fundendi corpora calcinata.

Vase pour fondre les métaux par calcination.

On y voit un vase conique, incliné vers un récipient extérieur. Le vase est placé dans un fourneau, dont le feu est excité par trois soufflets.

La *fig.* XXV (f° 141 v) est celle d'une opération de dissolution ou décomposition saline, faite au bain de sable sur un fourneau.

Fig. XXV.



Vas solutionis salium.

Le mot *solution* s'appliquait alors à toute réaction par voie humide, donnant lieu à la dissolution d'un solide.

On voit, par ces figures et par cette énumération des opérations de la *Practica* de Jacques l'Allemand, quels étaient les procédés généraux et les appareils d'un alchimiste au XIIIe siècle.

En résumé, les préparations étaient demeurées à peu près les mêmes que celles des alchimistes grecs, savoir :

Fusion, coulée et moulage des métaux;

Préparation d'alliages divers et d'amalgames;

Cémentation des métaux dans les vapeurs de soufre, de pyrites, de mercure, d'arsenic métallique, ou oxydé, ou sulfuré, en vue de la prétendue transmutation;

Purification de l'argent et de l'or, par coupellation et par cémentation;

Fabrication de la litharge, du minium, de la céruse, du cinabre et du vermillon, du vert-de-gris; des tuties ou oxydes de zinc impurs [cadmies des anciens (*Introduction à la Chimie des anciens*, p. 239)]; des oxydes de cuivre (*æs ustum*), de fer, ocres et colcothar, de l'acide arsénieux et de l'arsenic métallique; du mercure métallique et de ses chlorures volatils, qui apparaissent vers cette époque [1].

Préparation de l'azur, des couleurs et des métaux en feuilles minces ou en poudre, destinés aux peintres, aux mosaïstes et aux céramistes; le tout par des procédés déjà connus pour la plupart des anciens, mais perfectionnés.

La préparation des sels, des aluns et vitriols, s'était enrichie d'un certain nombre de recettes, et l'on commençait à distinguer le sel proprement dit (notre chlorure de sodium) des sels alcalins, du sulfate de soude et du salpêtre proprement dit [2]. La préparation de ce dernier, inconnue des anciens et tenue secrète par les Byzantins, qui en faisaient la base du feu grégeois, commençait à être vulgarisée au XIIIe siècle.

Le sel ammoniac sublimé, inconnu des Grecs [3], était devenu d'usage courant dans les laboratoires.

---

[1] *Voir* le procédé de Salmanas pour les perles artificielles (*Coll. des Alch. grecs*, trad. p. 351). Ce texte figure dans le Ms grec 2325, du XIIIe siècle.

[2] *Sal petræ; sal petrosum.* Le *nitrum* des anciens est un sel de soude, tel que le carbonate ou le sulfate (*Introduction à la Chimie des anciens*, p. 263).

[3] Ils désignaient sous ce nom un sel fixe, variété de carbonate de soude ou de chlorure de sodium (*Introduction à la Chimie des anciens*, p. 30, note 2; et surtout p. 45, note 2).

On savait extraire les huiles naturelles et résines, préparer par distillation les essences de térébenthine et de genièvre, toutes matières déjà connues des anciens. L'alcool faisait en ce moment même (XIIIe siècle) son apparition sous le nom d'*eau ardente*, mot qu'il faut se garder d'assimiler absolument avec l'*aqua vitæ*, « eau de vie »; cette dernière dénomination étant appliquée également à des préparations d'élixir de longue vie, sorte de pierre philosophale [1].

A cette époque, le mot *esprit* s'appliquait uniquement aux substances volatiles susceptibles de se combiner aux métaux (appelés *corps*), telles que le mercure, le soufre et les sulfures, les composés arsénicaux et certains oxydes métalliques sublimables, appelés *tuties* ou *cadmies* (*Introd. à la Chimie des anciens*, etc., p. 248-249).

Ce n'est que plus tard que le mot *esprit* a été appliqué aux essences et à l'alcool. A l'origine, il avait un sens plus particulier et plus précis, celui d'agent métallisateur, jouant un rôle essentiel dans les transmutations.

Quant aux liqueurs chimiquement actives de toute nature, obtenues par distillation, leur préparation remontait aux alchimistes grecs et à leurs *eaux divines* ou *sulfureuses*. Mais on les confondait encore sous le nom collectif de *aquæ acutæ*, lesquelles comprenaient à la fois nos liqueurs acides et nos liqueurs alcalines : ces dernières fabriquées sans volatilisation, mais par simple filtration (appelée aussi *distillation*), au moyen de l'action de l'eau sur les cendres (dissolution du carbonate de potasse) et de la chaux éteinte sur les lessives de cendres (préparation de la potasse caustique). Enfin certains polysulfures alcalins ou sulfarsénites étaient employés pour teindre superficiellement les métaux.

Telle est à peu près la nomenclature donnée dans le

(1) *Voir* l'article suivant.

Ms 6514, par le « Livre d'Hermès » (f° 40); on trouve un Chapitre, *De fortibus aquis* (Sur les eaux fortes), qui énumère le vinaigre, l'urine d'enfant putréfiée (solution de carbonate d'ammoniaque impur), la solution d'alun, ou plutôt celle des sulfates multiples provenant de l'oxydation spontanée des pyrites; la lessive, destinée à la fabrication du savon, préparée au moyen des cendres du bois de chêne et de la chaux, c'est-à-dire la solution de potasse, etc. (1).

Le mot *lixivium* est donné dans le *De mineralibus* (L. III, Traité 1, ch. 4) d'Albert le Grand, comme synonyme d'*aqua acuta*.

Les solutions métalliques alors connues, sulfates impurs de cuivre, de fer, de zinc, d'alumine, étaient assimilées aux aluns et couperoses (*atramenta*), autrements dits vitriols.

Mais c'est à tort que l'on a prétendu faire remonter à cette époque la notion précise des acides sulfurique, chlorhydrique, azotique et celle de leurs sels métalliques bien définis. Les premières indications de ce genre, de date authentique, sont vagues et confuses; ces préparations n'ont été débrouillées que pendant le cours des XIVe et XVe siècles, et, si l'on a cru les rencontrer sous une forme nette dans des Traités attribués à des auteurs plus anciens, c'est par suite de fausses attributions, d'une intelligence imparfaite des textes, dont le sens a été souvent forcé par leurs traducteurs, enfin en raison d'interpolations de date plus récente. On a mis souvent sous le nom des vieux auteurs des ouvrages très postérieurs et dont quelques-uns ont été écrits seulement au XVIe siècle. Il faut une grande prudence dans la lecture et l'interprétation de ces textes.

---

(1) *Forte acetum, urinam puerorum XII annorum, aquam aluminis, aqua cineris cum calce;* et plus loin : *Lixivia quæ saponem facit : accipe tres partes cinerum quercinarum et unam calcis,* etc.

SUR LA DÉCOUVERTE DE L'ALCOOL;

Par M. BERTHELOT.

Je me propose de réunir ici quelques textes relatifs à la découverte de l'alcool, afin de montrer quels sont les noms originaires de cette substance, quels faits en ont suggéré la découverte et à quelle époque on la trouve constatée avec précision, dans des auteurs de date certaine; ces divers points ayant donné lieu autrefois à des confusions et à des erreurs, qui se sont répétées depuis.

Les noms originaires sont importants à définir d'abord pour l'intelligence des textes. Or le nom même de l'*alcool*, en tant que réservé aux produits de la distillation du vin, est moderne. Jusqu'à la fin du XVIIIe siècle, ce mot signifiait un principe quelconque, atténué par pulvérisation extrême ou par sublimation. Par exemple, il s'appliquait non seulement à notre alcool, mais aussi à la poudre de sulfure d'antimoine, employée pour noircir les cils et à diverses autres.

Au XIIIe siècle, et même au XIVe siècle, je n'ai trouvé aucun auteur qui appliquât le mot d'*alcool* au produit de la distillation du vin.

Le mot d'*esprit-de-vin*, ou *esprit ardent*, quoique plus ancien, n'était pas non plus connu au XIIIe siècle; car on réservait à cette époque le nom d'*esprit* aux seuls agents volatils capables d'agir sur les métaux pour en modifier la couleur et les propriétés (*voir* le Mémoire précéd., p. 467).

Quant à la dénomination *eau-de-vie,* nous la trouvons dès l'origine dans Arnaud de Villeneuve, non comme nom spécifique, mais comme résultant de l'assimilation du produit de la distillation du vin avec l'élixir de longue vie, qui portait alors à proprement parler ce nom d'eau-de-vie. Je donnerai tout à l'heure des détails plus circonstan-

ciés sur ce point, qui a occasionné plus d'une erreur chez les historiens de la Science.

C'est sous la dénomination d'*eau ardente*, c'est-à-dire inflammable, que notre alcool apparaît d'abord dans la Science.

Donnons quelques détails sur l'origine même de la découverte.

Que le vin pût fournir quelque chose d'inflammable, c'est ce que les anciens avaient déjà observé. On lit en effet dans Aristote (*Météorologiques*, édition Didot, t. III, p. 622, l. 23) : « Le vin ordinaire possède une légère exhalaison ; c'est pourquoi il émet une flamme [1]. » Le sens du mot qui est traduit ici par flamme est admis par les traducteurs latins ; et il est confirmé par la signification que ce mot présente dans les lignes suivantes du texte, où il s'applique à des substances combustibles.

On lit de même dans Théophraste, le disciple immédiat d'Aristote (*de Igne*, 67) :

« Le vin versé sur le feu, comme pour des libations, jette un éclat » (ἐκλάμπει) ; c'est-à-dire produit une flamme brillante.

Pline renferme une phrase plus décisive encore ; il nous apprend (*Hist. nat.*, L. XIV, 6) que le vin de Falerne produit par le champ Faustien « est le seul vin qui entretienne la flamme : *solo vinorum flamma accenditur* ». Ce qui arrive en effet pour certains vins très riches en alcool.

Au même genre d'essais s'applique le texte suivant, que j'ai rencontré dans le manuscrit latin 197 de la Bibliothèque royale de Munich, manuscrit écrit vers l'an 1438, mais qui renferme des écrits plus anciens. Le texte actuel fait immédiatement suite à une copie du *Liber ignium* de Marcus Græcus, ouvrage du XIIe ou XIIIe siècle.

---

(1) Ὁ τυχὼν δ'οἶνος μικρὰν ἔχει θυμίασιν · διὸ ἀνίησι φλόγα.

« On peut faire brûler du vin dans un pot, comme il suit : mettez dans un pot du vin blanc ou rouge, le sommet du pot étant un peu élevé et pourvu d'un couvercle percé au milieu. Quand le vin aura été échauffé, qu'il entrera en ébullition et que la vapeur sortira par le trou, approchez une chandelle allumée ; aussitôt la vapeur prend feu et la flamme dure tant que la vapeur sort. » (Ms. latin 197 de Munich, f° 75, verso.)

Malgré la connaissance de ces faits, l'alcool ne fut pas isolé par les anciens ; quoiqu'ils sussent déjà condenser certains liquides vaporisés. Ainsi, dans les *Météorologiques* d'Aristote (L. II, Ch. III) on lit : « L'expérience nous a appris que l'eau de mer réduite en vapeur devient potable et le produit vaporisé, une fois condensé, ne reproduit pas l'eau de mer... Le vin et tous les liquides, une fois vaporisés, deviennent eau. » Il semblait donc que l'évaporation changeât la nature du corps vaporisé.

Ces indications doivent d'ailleurs se rapporter à la condensation du liquide échauffé dans un vase, la condensation étant opérée soit à la surface d'un couvercle superposé, procédé relaté par Dioscoride (au Ier siècle de l'ère chrétienne), pour condenser la vapeur du mercure ; soit dans des flocons de laine, comme Pline l'indique pour l'essence de térébenthine. Mais nous ne connaissons aucun texte analogue pour le vin.

Les appareils distillatoires proprement dits furent inventés en Égypte, dans les premiers siècles de l'ère chrétienne, et décrits dans le Traité d'une femme alchimiste, appelée Cléopâtre. J'ai reproduit ailleurs les dessins de ces appareils (*Introd. à la Chimie des Anciens*, p. 132), appareils qui ont conduit, par leurs transformations, à la découverte de l'alambic, décrit dès la fin du IVe siècle de notre ère, par Synésius (*Introd.*, etc., p. 164).

Mais nous ne trouvons chez les alchimistes grecs aucune indication précise qui soit attribuable à l'alcool. Les Arabes,

en tant qu'ils nous sont connus par des textes traduits en latin, n'en font non plus aucune mention; contrairement à une assertion erronée de Hœfer, dont je parlerai bientôt. Le texte le plus ancien qui en parle est probablement le suivant, qui se trouve à la suite du Traité de Marcus Græcus dans le Ms. latin 197 de Munich (fol. 75 v.); à supposer que ce texte soit, comme je le crois probable, aussi ancien que le Traité de Marcus Græcus lui-même : il est compris dans la même collection de recettes techniques que ce Traité. En tous cas, en voici la traduction :

« L'eau ardente se prépare ainsi. Prenez du vin vieux et bon, de n'importe quelle couleur; distillez-le dans une cucurbite et un alambic, à jointures bien lutées, sur un feu doux. Le produit distillé s'appelle *eau ardente*. En voici la vertu et la propriété. Mouillez avec un chiffon de lin et allumez, il se produira une grande flamme. Quand elle est éteinte, le chiffon demeure intact, tel qu'il était auparavant. Si vous trempez le doigt dans cette eau, et si vous mettez le feu, il brûlera comme une chandelle, sans éprouver de lésion. Si vous trempez dans cette eau une chandelle allumée, elle ne s'éteindra pas.

» Notez que l'eau qui distille la première est surtout active et inflammable; la dernière, utile à la médecine. Avec la première on fait un excellent collyre, pour les maladies des yeux. »

Le premier auteur, connu nominativement, qui ait parlé de l'alcool est Arnaud de Villeneuve. On le donne même d'ordinaire comme l'auteur de la découverte, prétention qu'il n'a jamais élevée lui-même. Il s'est borné à en parler comme d'une préparation connue de son temps et qui l'émerveillait au plus haut degré.

C'est dans son Ouvrage, intitulé : *De conservandâ juventute*, ouvrage écrit vers 1309 d'après M. Hauréau (*Hist. littéraire de la France*, t. XXVIII).

Voici les textes, tels qu'ils sont imprimés dans les *Opera*

omnia Arnaldi Villanovani (Bâle, 1585), p. 1699, E. : « On extrait par distillation du vin, ou de sa lie, le vin ardent, dénommé aussi eau-de-vie. C'est la portion la plus volatile du vin. »

Ailleurs (p. 832), il en exalte les vertus : « Discours sur l'eau-de-vie. Quelques-uns l'appellent eau-de-vie. Certains modernes disent que c'est l'eau permanente (¹), ou bien l'eau d'or, à cause du caractère sublime de sa préparation. Ses vertus sont bien connues. » Il énumère ensuite les maladies qu'elle guérit. Puis : « Elle prolonge la vie et voilà pourquoi elle mérite d'être appelée eau-de-vie. On doit la conserver dans un vase d'or; tous autres vases, ceux de verre exceptés, laissent suspecter une altération... En raison de sa simplicité, elle reçoit toute impression de goût, d'odeur et autre propriété... Quand on lui a communiqué les vertus du romarin et de la sauge, elle exerce une influence favorable sur les nerfs, etc. »

Le pseudo-Raymond Lulle, auteur plus moderne qu'Arnaud de Villeneuve, parle avec le même enthousiasme de l'alcool (*Theatrum chemicum*, t. IV, p. 334). Il décrit la distillation de l'eau ardente, tirée du vin, et ses rectifications, répétées au besoin sept fois, jusqu'à ce que le produit brûle sans laisser de trace d'eau. « On l'appelle, ajoute-t-il, *mercure végétal* ».

On voit que les alchimistes, au début du XIVe siècle, furent saisis d'une telle admiration par la découverte de l'alcool qu'ils l'assimilèrent à l'élixir de longue vie et au mercure des philosophes.

Mais il faudrait se garder de prendre tout texte où il est question de ce mercure, ou de cet élixir, comme applicable à l'alcool. L'élixir de longue vie est un vieux rêve de l'ancienne Égypte. Diodore de Sicile (I, 25) en parle sous le nom de Ἀθανασίας φάρμακον, « remède d'immortalité » ;

(¹) C'est-à-dire qui ne peut être solidifiée ou fixée.

dont l'invention était attribuée à Isis. Galien (cité par H. Étienne, *Thesaurus*, édition Didot) en donne même la formule. Ce fut aussi le rêve de tout le moyen âge. Cet élixir de longue vie était en même temps réputé susceptible de changer l'argent en or (1). A cet ordre d'idées se rattache un texte, de date incertaine d'ailleurs, que l'on rencontre dans les traductions de certains ouvrages arabes, attribués (2) tantôt à Rasès (Ms. 6514, f° 124 recto), tantôt à Aristote (*De perfecto magisterio, Theatrum chemicum*, t. III, p. 104; et de nouveau, avec plus de détails, p. 124). Ce texte, dont je connais trois versions, ne parle pas du vin : il emploie le mot *fermentari*, qui s'appliquait alors à toute réaction chimique lente. En voici la traduction (3) : « *Préparation de l'eau-de-vie simple.* — Prends de la pierre secrète (4), ce que tu voudras, broie fortement, en consistance de moelle; laisse fermenter pendant un jour et une nuit. Mets alors dans un vase distillatoire bien luté et distille au moyen d'un bain d'eau et de cendres. Cohobe l'eau distillée, ou son résidu, et répète ces distillations trois fois. Dans plusieurs livres, on ne parle pas de redistiller sur le résidu, mais seulement de distiller

---

(1) *Guidonis Magni de Monte Tractatulus* (*Th. chem.*, t. VI).

« Tu pourras aussi préparer le grand élixir de vie; car je veux que tu saches, qu'en prenant le mercure rouge et en y ajoutant du mercure fixé et qui a été passé sur la tutie et le vitriol, de façon à le rougir et à le rendre huileux, tu ne perdras pas ton travail. En effet, une lame d'argent, rougie au feu et éteinte dans cette liqueur, devient jaune. »

(2) L'attribution de ce texte à Aristote est évidemment fausse. Les ouvrages alchimiques du prétendu Aristote arabe ne remontent probablement pas au delà du XIIIe siècle, ou tout au plus du XIIe siècle. L'attribution à Rasès est toute aussi incertaine. La seule date sûre est celle du manuscrit lui-même, écrit vers l'an 1300.

(3) D'après le *Theatrum chemicum*, t. III, p. 104. Le texte du Ms. 6514 n'en diffère pas sensiblement.

(4) La version de la page 124 ajoute, après *lapidis occulti*, le mot *elixati*, c'est-à-dire lessivée, ou bouillie avec de l'eau.

deux fois et ce sera fait[1]. Alors distillera une eau blanche comme du lait; garde-la pour l'usage. »

Ce texte est trop vague pour qu'on puisse dire exactement quelle substance il désigne. En réalité, il n'y est aucunement question de vin, je le répète, ni d'eau ardente, mais d'un liquide laiteux, analogue à l'eau blanche de Zosime ([2]), eau dérivée d'un polysulfure et capable de teindre superficiellement les métaux. Hoefer a cru y voir une première mention de l'alcool. Mais cette opinion me paraît avoir peu de solidité et elle repose sur une confusion résultant des sens multiples du mot *eau-de-vie*.

On voit par ces détails combien les problèmes relatifs à l'origine des découvertes chimiques sont délicats, en raison des sens multiples des mots et aussi parce que les découvertes ont souvent eu lieu peu à peu, et par des changements insensibles dans les détails et dans l'interprétation des opérations.

SUR L'HISTOIRE DE LA BALANCE HYDROSTATIQUE ET DE QUELQUES AUTRES APPAREILS ET PROCÉDÉS SCIENTIFIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

1. On connaît le problème de la couronne d'Hiéron, relatif à l'analyse d'un alliage d'or et d'argent par une méthode purement physique. Le roi avait confié à un orfèvre un certain poids d'or pour fabriquer une couronne. L'objet livré, sous une forme artistique, on soupçonna une fraude. Le même poids de métal était rendu; mais ce métal était-il bien de l'or? Ou bien l'artisan avait-il sub-

---

([1]) Toute cette phrase manque dans le Ms. 6514.

([2]) *Collection des Alchimistes grecs, Traduction,* p. 144. — *Voir* aussi p. 165, n° 16.

stitué à une partie de l'or un métal moins précieux, l'argent ou le cuivre, par exemple.

Les anciens possédaient dès cette époque, — par la coupellation, combinée avec l'emploi du soufre et des sulfures métalliques, ou bien avec la cémentation en présence des sels de fer et du chlorure de sodium, — des procédés propres à analyser les alliages de l'or avec le plomb, le cuivre et même avec l'argent.

Mais ces procédés exigeaient la refonte du métal et, par conséquent, la destruction de l'objet d'art : analyser l'alliage sans altérer l'objet paraissait un problème insoluble. Cependant il fut résolu par Archimède et il fournit en quelque sorte la première illustration du principe célèbre sur lequel repose l'Hydrostatique. Ce fut à cette occasion, dit-on, que le géomètre grec prononça le mot si souvent connu et si répété : εὕρηκα, « j'ai trouvé ».

Vitruve est le plus ancien auteur connu qui (1) expose le détail de la solution, tel qu'il la comprend. D'après cet auteur, Archimède aurait introduit successivement des poids égaux d'or et d'argent dans un vase complètement rempli d'eau. Il aurait mesuré l'eau écoulée dans les deux cas : non directement, mais d'après la quantité d'eau qu'il fallait reverser dans le vase, pour le remplir exactement, après avoir enlevé la masse métallique. Connaissant ces deux quantités, ainsi que le poids de l'eau déplacée de la même manière par un poids égal de l'alliage inconnu, Archimède aurait conclu, par une règle facile à établir, la proportion relative de ces métaux dans l'alliage ; sans qu'il fût nécessaire de détruire la couronne, ni de lui faire subir aucune altération.

A la vérité, ceci suppose que l'argent seul aurait été employé pour falsifier l'or. Mais, quel que soit le métal substitué, la méthode employée serait toujours efficace pour accu-

(1) *De Architectura,* L. IX, Ch. 3.

ser la fraude, l'or étant de tous les métaux connus à cette époque celui qui occupe le plus petit volume sous un poids donné : c'est donc le métal qui déplace le moins d'eau et tout excès à cet égard accuse la fraude.

Observons ici que la découverte du platine et des métaux congénères, plus denses que l'or, mettrait cette méthode en défaut ; car elle permet de fabriquer, en alliant le platine avec un métal plus léger, des alliages de même densité que l'or, et les faussaires modernes ont employé en effet ce procédé. Mais le platine était inconnu des anciens.

Quoi qu'il en soit, en nous bornant à envisager les alliages d'or et d'argent, la méthode exposée par Vitruve est correcte en principe; pourvu, bien entendu, que l'on suppose — ce que faisait implicitement Archimède — qu'il n'y a eu ni dilatation, ni contraction, lors de la formation de l'alliage. Mais le procédé physique qui met cette méthode en pratique est d'une exactitude médiocre, parce que le remplissage d'un vase à large orifice, vase nécessaire pour l'immersion d'une couronne, est difficile à définir, et la mesure de la quantité d'eau écoulée dans ces conditions peu précise.

C'est ce que Galilée fit observer avec raison [1], et il présenta un autre procédé moins grossier, fondé sur l'emploi de la balance hydrostatique. Il ajoutait que [2] cet emploi répondait mieux au génie d'Archimède, qui avait dû sans doute employer quelque artifice analogue. Dans la balance hydrostatique, en effet, on détermine les pertes de poids d'une masse métallique suspendue, et pesée tour à tour dans l'air et dans l'eau, opération susceptible d'une très grande précision.

Cette supposition de Galilée était plus vraie qu'il ne le croyait peut-être; à moins qu'il n'eût eu connaissance des procédés de métier que je vais rappeler. En effet, je vais

---

(1) *Œuvres de Galilée*, édition d'Albéri, t. XI, p. 21; 1854.

(2) Même Ouvrage, t. XIV, p. 201, *Bilancetta*. — Edition nationale, t. I, p. 215; 1890.

donner des textes montrant que la balance hydrostatique était employée pour analyser un mélange d'or et d'argent par les orfèvres pendant le moyen âge, et que leur procédé remonte à l'antiquité.

Je citerai d'abord un texte du moyen âge, qui fournit une expression numérique plus approchée qu'aucun autre pour la composition de l'alliage. Il se trouve dans un Traité technique, relatif à l'Orfèvrerie et à la Peinture, traité intitulé *Mappæ clavicula*. Nous en possédons plusieurs copies : l'une, du XIIe siècle, a été publiée par Way dans le tome XXXII de l'*Archæologia*, collection de la Société archéologique de Londres.

Je vais donner ce texte en entier, traduit en français. Il répond au n° 194 de l'*Archæologia* (t. XXXII, p. 225).

Tout échantillon d'or pur, quel qu'en soit le poids, est plus dense que tout échantillon d'argent également pur et de même poids, et cela dans la proportion de un vingt-quatrième et en outre de un deux-cent-quarantième. On peut le prouver comme il suit. Comparons sous l'eau une livre d'or très pur avec une livre d'argent également pur, nous trouverons l'or plus lourd que l'argent, ou l'argent plus léger que l'or, de 11 deniers, c'est-à-dire de la vingt-quatrième plus la deux-cent-quarantième partie de son poids.

C'est pourquoi, si vous avez un objet fabriqué, dans lequel l'or paraisse mélangé d'argent, et que vous vouliez savoir combien il contient d'or et combien d'argent, prenez de l'or ou de l'argent, sous une masse égale; puis placez un poids égal de l'un ou de l'autre métal, ainsi que la masse en question (prise sous le même poids) sur la balance, et immergez dans l'eau. Si la masse est d'argent, elle sera soulevée, tandis que l'or penchera : le côté de l'or étant abaissé de la même quantité dont le côté de l'argent est soulevé. Avec l'objet lui-même, pesé sous l'eau, tout accroissement de poids (par rapport à l'argent) appartient à l'or; toute diminution (par rapport à l'or) doit être rapportée à l'argent. Et pour mieux se faire entendre, vous devez considérer que sous le rapport de l'excès de pesanteur de l'or, comme de légèreté de l'argent, 11 deniers représentent une livre, ainsi qu'il a été dit au début.

L'emploi de la méthode hydrostatique est ici des plus

nets. Pour saisir exactement le sens du morceau, il faut remarquer la fraction indiquée au début : $\frac{1}{24} + \frac{1}{240}$: c'est la différence entre les pertes de poids, dans l'eau, de masses égales d'or et d'argent.

1^{kg} d'or, par exemple, perdra, d'après la densité connue du métal, — soit 19,26 : $51^{gr},9$.

Et 1^{kg} d'argent perdra, d'après la densité connue du métal, — soit 10,51 : $95^{gr},1$.

La différence est $43^{gr},2$.

Or $(\frac{1}{24} + \frac{1}{240})\, 1^{kg} = 45^{gr},8$ (1).

Les nombres sont aussi voisins qu'on peut l'attendre des procédés de purification des métaux connus au moyen âge.

La proportion relative de l'or et de l'argent, dans un alliage soumis à la même épreuve, se calcule aisément : v étant la perte de poids de l'or, v' celle de l'argent, v'' celle de l'alliage, la fraction x de l'or qu'il renferme sera

$$x = \frac{v' - v''}{v' - v};$$

$v' - v$ est ce que l'auteur de l'article exprime par 11 deniers pour une livre. Pour comprendre cette expression, il convient de savoir que l'auteur admet une livre de 12 onces, chaque once valant 20 deniers. 11 deniers font alors précisément $\frac{1}{24} + \frac{1}{240}$ du poids de la masse métallique mise en expérience.

Ce procédé d'analyse des alliages d'or et d'argent par la balance hydrostatique était fort répandu chez les orfèvres du moyen âge; car on retrouve le même texte dans un manuscrit du XIIe siècle, contenant un Traité technique bien connu, celui d'Eraclius (Livre III, Chap. 23); mais avec des variantes un peu moins exactes quant aux valeurs numériques. L'auteur indique la fraction $\frac{1}{20}$ (c'est-

(1) On néglige ici la perte de poids dans l'air, laquelle n'atteindrait que la dernière décimale.

à-dire 50^{gr}, au lieu de $45^{gr},8$), comme représentant l'excès de la perte de poids due à l'or sur celle due à l'argent; et la valeur 12 deniers comme le nombre caractéristique. Or ces variantes numériques existent, ainsi que le texte lui-même, comme je l'ai vérifié, dans le manuscrit latin 12292 de la Bibliothèque nationale de Paris ([1]), sur le premier folio, écrit au xe siècle.

Le texte de la *Mappæ clavicula* est donc le plus exact et probablement celui qui répond à la plus vieille tradition, laquelle doit être la plus précise : vers le xe ou le xiie siècle, on n'avait guère l'idée ni la possibilité de rectifier les données transmises par les savants de l'antiquité.

Quelques modernes, notamment l'éditeur du *Traité d'Eraclius* dans les *Quellenschriften für Kunstgeschichte und Kunsttechnik des Mittelalters* (Wien, 1873, p. 141), ont pensé que le procédé décrit par l'auteur n'avait pas dû être transmis directement depuis l'antiquité; mais qu'il était revenu en Europe, comme tant d'autres résultats scientifiques, par l'intermédiaire des Arabes. On sait que les Arabes eux-mêmes n'ont guère fait, en matière de Physique et de Mathématiques, que traduire les savants grecs. Il paraît dès lors probable que la balance hydrostatique vient des Grecs, sinon d'Archimède lui-même.

J'ajouterai que l'indication du procédé dans des manuscrits du xe siècle, c'est-à-dire antérieurs à l'influence arabe, montre qu'il s'était conservé en Occident par une transmission technique directe et non interrompue.

Que la balance hydrostatique remonte à l'antiquité classique, c'est, en effet, ce que démontre la lecture d'un petit poème latin sur les poids et mesures, attribué soit à Priscien, soit à O. Remnius Fannius Palemo, poème écrit au temps de l'Empire romain, vers le ive ou le ve siècle de notre ère, et qui a été publié dans les *Poetæ latini*

([1]) Ancien fonds Saint-Germain, 852.

minores. L'emploi de la balance hydrostatique pour résoudre le problème de la couronne y est amplement décrit et attribué à Archimède (Hultsch, *Metrol. reliquiæ*, t. II, p. 95).

La différence entre les pertes de poids dans l'eau d'une once d'or et d'argent est fixée, dans ce poème, à trois drachmes, c'est-à-dire à $\frac{1}{25}$, en acceptant l'évaluation de la livre attique à 75 drachmes, suivant les vers antérieurs du même poème : cette fraction est un peu trop faible, d'après ce qui précède, mais toujours voisine de la vérité.

En résumé, l'emploi de la balance hydrostatique pour analyser les alliages d'or et d'argent repose sur une tradition certaine, attestée par des textes authentiques et transmise au moyen âge depuis le temps des Grecs et des Romains.

2. Le même poème latin, contemporain de l'Empire romain, contient la description de l'aréomètre, instrument dont parle aussi en détail Synésius, dans une Lettre à Hypatie, publiée parmi ses œuvres.

3. Enfin le poème sur les poids et mesures expose un procédé pour déterminer la composition d'un objet formé avec un alliage d'or et d'argent, d'après son poids et celui d'un volume égal de cire, mesurés directement : ce qui est encore plus remarquable. Le procédé consiste à prendre d'abord les poids d'un même volume d'or, d'argent et de cire, puis le poids de l'objet et le poids d'une reproduction en cire, exécutée au moyen du même objet. La comparaison de ces diverses données permet de calculer la proportion relative de l'or et de l'argent, dans l'alliage susindiqué.

Ce procédé dérive évidemment des moulages des orfèvres, exécutés à cire perdue dans la pratique de leur art, et dont je vais parler maintenant.

4. On remarquera que, dans les procédés précédents, les densités proprement dites des métaux ne sont pas calculées,

bien que les expériences fournissent toutes les données nécessaires. La densité est une notion abstraite, qui n'a été tout à fait éclaircie et définie que plus tard. Les rapports numériques entre les densités des métaux étaient cependant connus en fait, au moins approximativement; car ils résultent d'une recette signalée dans un manuscrit de la *Mappæ clavicula*, existant à Schlestadt, écrit au xe siècle. M. Giry, qui l'a découvert et collationné, a bien voulu me communiquer sa collation; il y a relevé deux transcriptions de la recette que je vais donner. Cette recette me paraît, je le répète, répondre aux moulages d'objets à cire perdue et indiquer les poids relatifs des métaux susceptibles de remplacer dans le moule un poids donné de cire. J'ai trouvé un texte analogue dans le manuscrit latin 12292, manuscrit du xe siècle déjà cité (p. 480), texte qui y figure sous le titre :

De mensura ceræ et metalli in operibus fusilibus : « Sur la mesure de la cire et du métal dans les ouvrages exécutés par fusion. »

« Dans la fusion, voici les poids de chaque métal qui doivent correspondre au poids de la cire (¹).

	Deniers.
1 once de cire (20 deniers) est remplacée pendant la fusion par 8 onces et 16 deniers d'airain (²)......................	176
9 onces et 3 deniers de cuivre (³)........	183
7 onces et 17 deniers d'étain.............	157
10 onces et 12 deniers d'argent...........	212
1 livre et 6 deniers de plomb..........	246
1 livre, 7 onces et 8 deniers d'or (⁴).....	388 »

(¹) Dans plusieurs de ces textes, après avoir donné les poids des matières qui remplacent une once de cire, l'auteur a cru nécessaire de présenter une seconde table donnant les poids qui remplacent une livre de cire; poids proportionnels aux précédents.

(²) *Æris albi*, ms. 12292.

(³) *Æris Cyprii*, ms. 12292.

(⁴) 19 onces et 9 deniers dans l'un des textes : ce qui répond à de l'or un peu plus fin.

Si l'on admet pour la densité de la cire la valeur connue 0,96, les chiffres précédents fourniraient pour les métaux les densités suivantes :

Airain........................	8,4
Cuivre........................	8,8
Étain........................	7,5
Argent........................	10,2
Plomb........................	11,8
Or........................	18,6

Ces chiffres sont assez rapprochés des densités des métaux purs, tels que nous savons les préparer aujourd'hui. Ils se rapporteraient aux métaux solidifiés, plutôt qu'aux métaux en fusion; mais les conditions du moulage sont trop compliquées pour permettre de serrer davantage de semblables rapprochements.

5. Je saisis cette relation pour rappeler un nouveau texte relatif à l'origine du nom du bronze, texte plus décisif encore que les précédents que j'ai déjà signalés [1]. J'avais rapporté ce nom à celui de la ville de Brundusium : *æs Brundusinum* ayant fait bronze, de même que *æs Cyprium* a fait cuivre. Sans revenir sur les preuves que j'en avais données, je dirai aujourd'hui qu'on lit, en effet, dans une recette d'amalgame de la *Mappæ clavicula* (n° 89), les mots : *Brundisini speculi tusi et cribellati;* c'est-à-dire « métal à miroir de Brindes, broyé et criblé. Il s'agit donc bien du métal qui servait à fabriquer ces miroirs de Brindes, dont Pline parle en deux endroits [2], et qui me paraissent l'origine du nom moderne du bronze.

Mais j'ai traité cette question plus amplement dans la *Revue archéologique* (1891), à laquelle je renverrai le lecteur.

6. On trouve encore dans *la Mappæ clavicula* la descrip-

---

(1) *Introd. à l'étude de la Chimie des anciens*, p. 275-279.
(2) Même citation, p. 279.

tion d'une invention moins importante, mais qui n'est pas sans intérêt ni sans application, celle du système des cercles concentriques, dits *de Cardan;* système bien connu, à l'aide duquel un objet placé au centre conserve une position invariable, quels que soient les mouvements imprimés au système. Or ce système était connu au XIIe siècle; car il figure dans la *Mappæ clavicula,* parmi une suite de recettes de magicien, ou de prestidigitateur, professions exercées alors par les mêmes individus. Voici dans quels termes :

Soient quatre cercles concentriques et roulant les uns sur les autres, d'après une disposition convenable de leurs diamètres; si l'on suspend un vase à leur intérieur, de quelque façon qu'on les tourne, rien ne se répandra.

C'est sans doute dans les procédés secrets de la magie, auxquels il n'était pas étranger, que Cardan aura trouvé son invention : il est probable qu'elle remontait aux physiciens grecs.

D'après une Lettre que M. Le Myre de Vilers me fait l'honneur de m'écrire, la suspension à la Cardan est également employée dans l'extrême Asie, probablement de temps immémorial; car les Chinois ne changent pas leurs procédés : cependant ce point exigerait de nouveaux éclaircissements.

7. C'est ici le lieu de rappeler que le principe du *culbuteur chinois,* c'est-à-dire l'emploi du mercure dans un corps creux dont la présence déplace le centre de gravité pendant le cours des mouvements qu'il exécute au contact d'un support solide, était déjà connu et utilisé par les faiseurs de tours dans l'antiquité; ainsi que l'atteste un passage de Philippe, auteur comique, cité par Aristote (¹).

8. Enfin je rappellerai que j'ai démontré dans le pré-

(¹) *Introduction à la Chimie des anciens,* etc., p. 257.

sent Recueil (¹), la filiation antique de certaines des recettes de la *Mappæ clavicula*, relevant de l'étude des alliages métalliques et congénères. En effet, plusieurs des articles qui les décrivent sont traduits *mot pour mot* des textes grecs contenus dans le papyrus égyptien de Leide, et d'autres articles sont traduits pareillement de certains textes, appartenant aux plus vieux alchimistes grecs, que j'ai publiés. C'est la preuve d'une transmission directe des connaissances techniques de l'antiquité, par la voie des procédés traditionnels des ateliers, depuis l'Égypte jusqu'à l'Italie, et depuis l'époque de l'Empire romain jusqu'au cœur du moyen âge.

SUR L'ONDE EXPLOSIVE, SUR LES DONNÉES CARACTÉRISTIQUES DE LA DÉTONATION ET SA VITESSE DE PROPAGATION DANS LES CORPS SOLIDES ET LIQUIDES, ET SPÉCIALEMENT DANS LE NITRATE DE MÉTHYLE;

Par M. BERTHELOT.

La propagation de la détonation dans les mélanges gazeux obéit à des lois très simples : elle donne naissance à une véritable onde explosive, assujettie aux lois fondamentales de la propagation des phénomènes ondulatoires, tels que le son. C'est ce que nous avons établi, M. Vieille et moi, par une longue suite d'expériences, faites sur les systèmes gazeux les plus divers (²).

Les vitesses de détonation observées dans les systèmes gazeux atteignent jusqu'à 2800^m par seconde : elles dépendent de la chaleur développée, et elles répondent à un état

(¹) 6ᵉ série, t. XXII, p. 145.

(²) *Voir* mon Traité *Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 133.

tel que la masse gazeuse conserve pendant la propagation du mouvement la totalité de la force vive produite par la réaction chimique, c'est-à-dire la totalité de la chaleur dégagée par celle-ci : vérification fort importante, car elle prouve que les pressions dans un gaz qui détone se développent trop rapidement pour être influencées d'une manière notable par les déperditions de chaleur dues au rayonnement ou à la conductibilité, et elle paraît même exclure, dans la plupart des cas, l'hypothèse d'une dissociation un peu considérable.

Ces conclusions reposent sur trois séries d'expériences, que je demande la permission de rappeler. Par les unes, nous avons constaté que la vitesse de l'onde explosive dans un même système est indépendante de la pression, sous des pressions qui ne surpassaient pas 2^{atm}, mais qui ont varié de 1 à 3 [1]. Elle est également la même dans un tube en caoutchouc et dans un tube en métal, malgré la grande différence des deux enveloppes, au point de vue de l'élasticité et des pertes de chaleur par conductibilité et par rayonnement. Dans d'autres expériences, nous avons montré que les pressions développées dans un mélange explosif déterminé, brûlé à différentes températures initiales (dans un bain d'huile), sont sensiblement proportionnelles à la densité du système gazeux [2]. Enfin la même conclusion résulte d'une façon plus rigoureuse encore des expériences faites sur *les mélanges gazeux isomères*, c'est-à-dire fournissant le même poids des mêmes produits de combustion, avec des dégagements de chaleur qui ont varié du simple au double; les pressions ayant varié précisément dans le même rapport que les quantités de chaleur développées au sein du système, et les mesures ayant été prises sur deux systèmes tels que le temps écoulé jusqu'au moment

---

(1) Ouvrage précédent, t. I, p. 150.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. IV, p. 49.

du maximum de pression (soit $0^s,014$) a été reconnu identique [1]. Résultats d'autant plus décisifs qu'ils sont indépendants de toute hypothèse sur les lois et la constitution physique des gaz : il en est de même des conclusions auxquelles ils conduisent sur la constance des chaleurs spécifiques des gaz, sous diverses pressions, et sur leur variabilité, au contraire, avec la température.

Le nouveau mouvement ondulatoire que nous avons découvert offre un caractère fort différent de celui du son ; car les ébranlements, au lieu d'y être extrêmement petits, comme on les suppose d'ordinaire dans l'étude des phénomènes sonores, atteignent, au contraire, une très grande intensité ; puisqu'ils répondent à une transformation chimique dans laquelle la température s'élève à plusieurs milliers de degrés, les phénomènes qui se propagent avec cette vitesse étant à la fois d'ordre chimique et d'ordre physique : double caractère qu'il importe de ne pas oublier, lorsqu'on veut les comparer avec les phénomènes physiques plus simples de la propagation du son.

Ces faits étant constatés, il a paru utile et nécessaire d'en poursuivre l'étude sur des matières plus condensées que les gaz et obéissant à des lois physiques très différentes, tels que les explosifs solides et liquides. Une telle étude expérimentale faisait nécessairement partie des travaux de la Commission des substances explosives, et ce sont les résultats observés par elle à cet égard que je vais exposer.

Un certain nombre ont déjà été communiqués, il y a quelques années : ils sont décrits dans les *Annales de Chimie et de Physique* (6e série, t. VI, p. 556). Je rappellerai qu'ils ont été obtenus avec des tubes métalliques, plomb et étain, de grande longueur, 100^m par exemple, et de faible diamètre. C'est avec la nitromannite que nous avons atteint la vitesse maximum, 7700^m par seconde.

---

(1) Même Recueil, p. 50.

Pour pousser plus loin cette étude, j'ai pensé qu'il y avait lieu d'opérer méthodiquement avec une substance explosive homogène, très fluide, contenue enfin dans des tubes de résistance fort inégale, mais de masse comparable et, s'il se pouvait, assez résistants pour ne pas être brisés par l'explosion. Cependant ce dernier résultat n'a pas pu être atteint, les tubes les plus solides ayant été brisés, et il paraît même exister, comme il sera dit tout à l'heure, des raisons théoriques qui rendent l'expérience complète inexécutable.

En raison de cette circonstance, le mode de propagation du phénomène explosif est plus complexe, la masse qui se transforme ne demeurant pas dans un état uniforme, propagé de tranche en tranche. Mais l'état qu'elle présente n'en offre pas moins un grand intérêt, tant au point de vue des applications qu'à celui de la théorie pure; car il manifeste les propriétés de la matière soumise à la fois à une température de 3000° à 4000° et à une pression de plusieurs milliers d'atmosphères.

Nous avons choisi, pour exécuter ces nouvelles expériences, le nitrate de méthyle, liquide très mobile, avec lequel il est facile de procéder au remplissage des tubes ([1]).

Définissons d'abord les données caractéristiques de la détonation du nitrate de méthyle, conformément à la méthode générale suivie dans mon Traité *Sur la force des matières explosives*. Ce sont :

Les équations chimiques de décomposition et les volumes gazeux spécifiques correspondants;

La chaleur de formation du composé par les éléments et sa chaleur de décomposition ;

La pression développée par la détonation, sous diverses densités de chargement;

([1]) M. Bruneau, Ingénieur des Poudres et Salpêtres, doit être spécialement remercié du concours qu'il a donné à ces délicates et dangereuse expériences.

Enfin la vitesse de détonation, observée dans des tubes de diverses matières.

Équation chimique. — La formule du nitrate de méthyle étant $CH^2(AzO^3H)$, sa décomposition explosive ne peut guère donner lieu qu'aux deux systèmes suivants

$$CO^2 + CO + Az^2 + 3H^2O \quad \text{ou bien} \quad 2CO^2 + Az^2 + H^2 + 2H^2O,$$

ou bien à un mélange de ces deux systèmes.

Volume gazeux spécifique. — Le volume gazeux spécifique produit par ces deux systèmes (eau gazeuse), pour une molécule de nitrate de méthyle, est représenté par la même formule, soit

$$66^{\text{lit}},96(1 + \alpha t), \text{ pour } 77^{\text{gr}} \text{ (1)},$$

c'est-à-dire

$$870^{\text{lit}}(1 + \alpha t), \text{ pour } 1^{\text{kg}} \text{ de matière};$$

ou bien encore

$$1028^{\text{lit}}(1 + \alpha t), \text{ pour } 1^{\text{lit}} \text{ de nitrate de méthyle liquide},$$

la densité de ce corps étant 1,182 à la température ordinaire.

Chaleurs de formation et de décomposition. — La chaleur de formation du nitrate de méthyle par ses éléments :

$$C + H^3 + Az + O^3 = CH^2(AzO^3H)$$

a été évaluée (*Force des matières explosives*, t. II, p. 194) à $+39^{\text{Cal}},6$; nombre qui devient $+39^{\text{Cal}},9$, d'après la nouvelle chaleur de combustion ($+94^{\text{Cal}},3$, pour 12^{gr}) du carbone, que nous avons mesurée avec M. Petit.

On en déduit pour la chaleur de décomposition :

D'après la première équation : $+107^{\text{Cal}},7$;

D'après la seconde : $+112^{\text{Cal}},6$,

---

(1) La valeur de t varie suivant l'équation adoptée, mais entre des limites peu étendues.

A pression constante, l'eau étant supposée gazeuse ;

Soit pour 1^{kg} de nitrate de méthyle : 1400^{Cal} et 1462^{Cal} respectivement.

La moyenne, 1431^{Cal}, peut être appliquée sans erreur notable au phénomène réel.

Les données caractéristiques, pour 1^{kg} de la matière explosive, sont donc

$$870^{lit} \quad \text{et} \quad 1431^{Cal}.$$

Voici celles qui répondent aux matières explosives les plus énergiques, l'eau étant supposée gazeuse, et la décomposition faite sous pression constante :

	lit		Cal
Nitroglycérine........	713	et	1459
Nitromannite.........	692	et	1427
Poudre-coton........	859	et	1010

On voit que le nitrate de méthyle offre des valeurs voisines et même un peu supérieures, comparativement à celles qui répondent à la nitroglycérine et à la nitromannite.

Pressions de détonation. — Ces pressions ont été mesurées par M. Vieille, avec des appareils crushers à piston pesant, lourd de 4^{kg}, afin de prévenir les à-coups de pression, qui pourraient être enregistrés par des pistons trop légers. Le tarage a été fait par les méthodes ordinaires de MM. Sarrau et Vieille. Voici les résultats observés :

Densité de chargement Δ.	Pression p.
0,1..............................	933^{kg}
0,2..............................	2286^{kg}

On déduirait de la moyenne de ces données, par un simple calcul de proportionnalité, une pression de $10\,360^{kg}$ pour la densité de chargement égale à l'unité, et de $12\,000^{kg}$

environ, pour le nitrate de méthyle détonant dans son propre volume.

Mais ce calcul n'est pas rigoureux, parce qu'il faut tenir compte du covolume, ou, plus exactement du volume limite, au-dessous duquel les gaz ne peuvent être comprimés : covolume négligeable au voisinage de la pression ordinaire, mais qui joue un si grand rôle dans l'étude du point critique de la compressibilité des gaz. En faisant intervenir cette donnée, et d'après une notation connue, on aura

$$p = \frac{f\Delta}{1-\alpha\Delta}, \qquad \text{c'est-à-dire} \qquad f = \frac{p(1-\alpha\Delta)}{\Delta};$$

p et Δ sont connus. Pour calculer α, nous prenons le covolume moyen $\frac{1}{1000}$, admis pour les gaz CO^2, CO, HO et Az, et le volume spécifique, 870^{lit}, qui répond à 1^{kg} : ce qui donne le nombre 0,87.

On en déduit, d'après la première expérience, les valeurs suffisamment concordantes :

$$\Delta = 0{,}1, \qquad f = 8518$$
$$\Delta = 0{,}2, \qquad f = 9441$$

Moyenne... 8980^{kg}

ou 9000^{kg}, en nombre rond.

Pour le fulmicoton, on a trouvé précédemment une valeur voisine de $10\,000^{kg}$;

Pour la dynamite, $10\,376^{kg}$;

Pour la nitromannite, vers $11\,000^{kg}$, etc.

Toutes ces matières, ramenées à une même densité de chargement, fournissent en effet, d'après l'expérience, comme d'après la théorie, des pressions voisines.

Ce sont donc là des nombres caractéristiques de la puissance des explosifs; mais il convient d'observer qu'ils cessent d'être applicables, lorsque les densités de chargement deviennent voisines de l'unité.

Vitesse de détonation. — Les expériences ont été exécutées par les mêmes méthodes que précédemment, avec du nitrate de méthyle contenu dans une série de longs tubes mis bout à bout, les vitesses étant enregistrées à l'aide des chronographes déjà décrits. La matière des tubes a été choisie, de façon à en faire varier la constitution physique et la résistance, dans les conditions les plus étendues. On a employé, en effet, des tubes en caoutchouc, des tubes de verre de différentes épaisseurs, des tubes en métal anglais, enfin des tubes d'acier offrant le maximum de résistance possible.

Voici le détail des résultats :

I. — *Tubes en caoutchouc (entoilé).*

Diamètre intérieur 5^{mm}; diamètre extérieur 12^{mm}; longueur $39^{m},8$.

Le tube est étendu sur un sol horizontal, sur une seule ligne droite, avec des interrupteurs destinés à enregistrer la vitesse et placés de 10^{m} en 10^{m}.

On amorce au moyen d'un détonateur chargé de $1^{gr},5$ de fulminate de mercure, engagé dans l'extrémité du tube.

Les tubes de caoutchouc ordinaires, dits à gaz, n'ont pas propagé la détonation, parce qu'ils se sont déchirés dès l'origine. Mais on a réussi avec un tube épais et entoilé.

Le tube destiné à l'expérience a été rempli à l'aide d'un entonnoir, placé à l'une des extrémités du tube, auquel il était relié par un tube souple en caoutchouc ordinaire. L'autre extrémité était munie d'un bout de tube de caoutchouc simple, long de $0^{m},60$, que l'on maintenait relevé. Quand le liquide est arrivé à l'extrémité du tube, on l'a laissé s'écouler pendant quelques instants, en s'assurant qu'il ne contenait pas de bulles d'air; puis on a ligaturé les deux bouts du tube souple.

Des fils de cuivre, de $0^{mm},2$ de diamètre, destinés à produire, par leur rupture, les signaux électriques, étaient placés de distance en distance. Ces fils faisaient un tour sur le gros tube et venaient se fixer par leurs extrémités à des bornes, portées par de petits piquets, plantés à droite et à gauche du tube. Ces bornes étaient reliées, d'autre part, aux communications électriques souterraines du champ de tir, et, par leur intermédiaire, avec un chronographe de chute.

La propagation de l'explosion ne s'est faite d'une manière régulière qu'entre le 1er et le 2e interrupteurs, distants de $9^{m},60$. Elle a donné lieu à une vitesse de 1616^{m} par seconde.

Au delà, la propagation s'est produite irrégulièrement et a produit une seconde détonation; circonstance attribuable, sans doute, à la perturbation produite par la rupture du tube.

Le tube, dans sa première partie, a été déchiré en longues lamelles irrégulières, dirigées, en général, suivant un plan passant par l'axe; mode de rupture qui établit la presque instantanéité des réactions. Dans la dernière partie, il s'est rompu en tronçons, dont quelques-uns n'étaient même pas crevés. En raison de ces circonstances, on doit tenir compte seulement du phénomène accompli entre le 1er et le 2e interrupteur.

II. — *Tubes de verre.*

On a fait varier le rapport du diamètre intérieur à l'épaisseur, dans des limites très considérables : depuis celui de 3^{mm} (diamètre intérieur) à $4^{mm},5$ (épaisseur), jusqu'à celui de 5^{mm} (diamètre intérieur) à 1^{mm} (épaisseur). Au-dessous de cette épaisseur relative, il n'a pas été possible de poursuivre les essais, les tubes étant constamment brisés au voisinage de l'origine, quels qu'aient été les

artifices mis en œuvre. Les expériences ayant été très nombreuses, mais peu concordantes, nous nous bornerons à donner ici les résultats extrêmes.

Diamètre intérieur.	Épaisseur.	Vitesses par seconde.
mm	mm	m
3	4,5	2482
3	2	2191
5	1	1890

La fragilité du verre détermine des ruptures au bout d'un temps variable, suivant des conditions individuelles, et qui ne permettent pas de définir, à proprement parler, une relation déterminée entre la vitesse de propagation et l'épaisseur des tubes. Cependant, en général, la vitesse observée diminue avec l'épaisseur : ce qui signifie que la rupture des tubes ne se produit qu'à partir d'une certaine pression, variable avec leur résistance, et dont l'établissement exige un temps comparable avec la vitesse même de propagation de l'explosion. Rien n'indique, d'ailleurs, que cette vitesse ait approché de sa limite. Le verre le plus mince a résisté plus longtemps que le caoutchouc entoilé. Les tubes, en tous cas, sont pulvérisés.

III. — *Tubes en métal anglais.*

Première expérience. — 3^{mm} de diamètre intérieur et 6^{mm} de diamètre extérieur.

Longueur : $56^{m},50$, d'un seul bout.

Les fils interrupteurs étaient disposés comme avec le tube de caoutchouc, mais isolés du métal par une feuille de papier mince et de façon à être brisés en même temps que le métal, par la détonation.

On a rempli le tube de nitrate de méthyle, comme ci-dessus.

La détonation a pulvérisé le tube.

Le chronographe Le Boulengé a donné les résultats suivants, pour une distance de 55m entre les interrupteurs :

	Lectures.	Durées.	Vitesse par seconde.
	mm	s	
Disjonction..........	873,8	0,276046	»
Signal...............	505,7	0,321077	»
Différence..............		0s,045031	1221m

Le chronographe de chute, opérant simultanément :

	Distances.	Durées.	Vitesses par seconde.
	m	s	
Du 1er au 2e interrupteur...	10	0,008053	1242
Du 2e au 3e » ...	10	0,007786	1284
Du 3e au 4e » ...	10	0,008250	1212
Du 4e au 5e » ...	25	0,019819	1261
Vitesse moyenne sur 55m..............			1253m

Deuxième expérience. — Tube pareil, long de 51m,70.

Chronographe Le Boulengé.

	Lectures.	Durées.	Vitesse par seconde.
	mm	s	
Disjonction..........	373,8	0,276046	»
Signal...............	459,9	0,317951	»
Différence.......		0s,041905	1192m

Chronographe de chute.

	Distances.	Durées.	Vitesses par seconde.
	m	s	m
Du 1er au 2e interrupteur...	10	0,009994	1002
Du 2e au 3e » ...	10	0,007948	1258
Du 3e au 4e » ...	10	0,007873	1270
Du 4e au 5e » ...	20	0,015787	1267
Vitesse moyenne pour 50m..........			1202m

D'après la moyenne générale de ces résultats, la vitesse serait 1217m.

Le métal anglais offre peu de résistance et cède plus vite que le verre le plus mince, plus vite encore que le caoutchouc entoilé.

IV. — *Tubes en acier.*

Tubes étirés à la filière, dans les ateliers de la Société des forges d'Audincourt, en bouts réguliers, longs de 5^m et recuits ensuite avec le plus grand soin par un chauffage en vase clos pendant 42 heures, de façon à prévenir toute structure cristalline.

3^{mm} diamètre intérieur; 15^{mm} diamètre extérieur.

Les tronçons successifs étaient raccordés par des manchons résistants, taraudés de façon à s'ajuster aux extrémités filetées des tubes; un épaulement, ménagé à l'intérieur du manchon, était destiné à assurer l'étanchéité, en permettant l'emploi de rondelles de cuivre serrées entre cet épaulement et les tranches des tubes, normalement au manchon. Deux trous, taraudés suivant un diamètre, recevaient des bouchons à vis, percés eux-mêmes suivant leur axe, de façon à recevoir un fil conducteur, destiné à la mesure électrique des vitesses.

Premier coup de feu. — Un tube en acier de 20^m de longueur totale, formé de quatre bouts réunis par trois manchons et terminé par deux autres manchons semblables, a été déposé dans un fossé, de façon à pouvoir être aisément recouvert de terre, pour diminuer les projections.

Le tube avait été lavé au préalable avec un peu d'éther ordinaire, pour le débarrasser des matières grasses.

L'amorçage était fait à l'extrémité d'un bout de tube d'étain, placé à l'un des bouts du tube d'acier, et rempli également de nitrate de méthyle.

Le chronographe Le Boulengé a donné, entre deux interrupteurs, distants de $20^m,09$:

	Lectures.	Durées corespondantes.	Vitesse par seconde.
	mm	s	
Disjonction..........	373,9	0,276083	»
Signal...............	400,2	0,285628	»
Différence...........		0s,009645	2105m

Le chronographe de chute, avec enregistreur Marcel Deprez, au moyen duquel on avait opéré simultanément, a donné :

	Distances.	Durées.	Vitesses par seconde.
	m	s	m
Du 1er au 3e interrupteur...	10,06	0,004828	2084
Du 3e au 4e » ...	5,03	0,002446	2056
Du 4e au 5e » ...	5,00	0,002048	2441
Vitesse moyenne (sur 20m,09)......			2155m

Deuxième coup de feu. — Pour une distance de 20m, 06.

Chronographe Le Boulengé.

	Lectures.	Durées.	Vitesse par seconde.
	mm	s	
Disjonction..........	373,8	0,276046	»
Signal...............	398,7	0,285093	»
Différence...........		0s,009047	2221m

Chronographe de chute.

	Distances.	Durées.	Vitesses
	m	s	m
Du 1er au 2e interrupteur ...	5,03	0,002468	2039
Du 2e au 3e » ...	5,03	0,002335	2154
Du 3e au 4e » ...	5,03	0,02276	2210
Du 4e au 5e » ...	5,00	0,02513	1990
Vitesse moyenne (sur 20m,09)..........			2094m

Tous les tubes d'acier s'ouvrent pendant l'explosion et ils sont fendus le plus souvent suivant un plan diamétral, en formant des fragments en longues lamelles, tout à fait analogues à ceux des tubes en caoutchouc : similitude remarquable qui atteste l'homogénéité de l'acier et définit le caractère de son élasticité. L'un des fragments ainsi

fendu et formant un demi-tube, avait une longueur de plus de 2 mètres.

La vitesse observée avec l'acier est supérieure à celle du caoutchouc, sans atteindre tout à fait celle qui a été obtenue avec les tubes de verre les plus épais : circonstance attribuable à la rigidité de la matière de ces derniers. Les unes et les autres sont d'ailleurs fort inférieures aux vitesses de 6000^m à 8000^m, observées avec des matières solides comprimées, telles que le coton-poudre ; ou pulvérulentes, telles que la nitromannite ou l'acide picrique. Je reviendrai tout à l'heure sur ce point.

La fracture de tubes d'acier aussi épais montre qu'il n'y a pas d'espérance de réussir à produire la détonation d'une matière explosible liquide dans un vase métallique, sans le briser, quelle qu'en soit l'épaisseur. Les raisons théoriques de ce fait méritent d'être développées.

La théorie de l'élasticité établit d'abord que la résistance d'un tube métallique ne croît pas indéfiniment avec son épaisseur. La résistance tend vers une limite déterminée, au delà de laquelle la paroi métallique se déchire, quelle qu'en soit l'épaisseur. Or les matières explosives liquides, telles que le nitrate de méthyle offrent une particularité remarquable : *le volume défini par leur densité est plus petit que le volume limite,* au-dessous duquel les gaz, ou les liquides produits par leur explosion, ne sont pas susceptibles d'être réduits par la pression développée, dans les limites de nos expériences.

On sait, en effet, que les gaz ne peuvent pas être réduits indéfiniment par la compression, leur compressibilité diminuant de plus en plus, à partir d'une certaine limite. *A fortiori* en est-il de même des liquides, tels que l'eau, et des solides, que l'on ne saurait guère amener à un volume notablement moindre que celui qu'ils possèdent sous la pression normale. C'est ce qui avait fait croire autrefois que l'eau est incompressible, et ce que l'on cherche à représenter aujourd'hui par la notion du covolume des

gaz. La matière tend en quelque sorte vers un état limite, qui la rapprocherait d'un état de continuité absolue, les forces répulsives entre les particules croissant au delà de toute limite, au fur et à mesure que le rapprochement des molécules ultimes devient plus considérable.

Supposons, pour préciser, que les gaz produits par l'explosion du nitrate de méthyle : acide carbonique, oxyde de carbone, azote, eau gazeuse, à la température de 3000° environ, développée par l'explosion, tendent vers une densité voisine de l'unité; densité dont ils paraissent approcher en effet aux basses températures de leur liquéfaction. L'hypothèse d'une pareille densité à 3000° est assurément excessive; mais les considérations qui vont suivre n'auront que plus de force.

D'après ces chiffres, le volume possible de la masse gazeuse demeurera supérieur de près d'un cinquième à celui du nitrate de méthyle (densité 1,182) : ce qui signifie qu'ils développeront, dans l'espace occupé par ce liquide, une pression supérieure à toute grandeur expérimentale donnée. Dès lors le vase sera nécessairement rompu, avant que la totalité de la matière ait détoné. Il le sera à un moment qui variera suivant sa propre résistance instantanée; résistance différente d'ailleurs de la résistance statique du même vase, telle qu'elle est mesurable au moyen de la presse hydraulique, comme on le fait en général, ou bien au moyen de la dilatation d'un liquide par la chaleur, comme j'ai proposé de le faire autrefois.

Les considérations que je viens d'exposer, à l'occasion du nitrate de méthyle, s'appliquent d'une façon générale aux matières dont on cherche à provoquer la décomposition dans leur propre volume, ainsi que je le montrerai plus loin pour l'eau oxygénée, le fulminate de mercure et l'azotate d'ammoniaque.

Mais revenons à l'étude des vitesses inégales, à partir desquelles on constate la rupture des vases remplis de ma-

tières explosives : cette étude donne lieu en effet à des considérations fort dignes d'intérêt, soit pour la théorie, soit pour la pratique.

A mesure que les pressions instantanées s'accroissent dans nos tubes d'une façon indéfinie, les vitesses de propagation du mouvement explosif qui en dépendent croissent nécessairement aussi de plus en plus; de telle sorte que les tubes les plus résistants et les plus rigides sont à la fois ceux qui supporteront les plus grandes pressions instantanées et ceux qui propageront l'explosion avec la plus grande vitesse, avant de se fendre : ce que l'expérience vérifie.

Dans des systèmes aussi condensés, la vitesse de propagation du mouvement explosif doit devenir comparable à celle du son dans les solides, vitesse qui atteindrait des valeurs voisines de 5000^{m} par seconde dans des solides suffisamment rigides, tels que le fer, le verre ou le bois de sapin, d'après les résultats obtenus par Wertheim sur les vibrations longitudinales des verges. On arrive à des valeurs du même ordre de grandeur, d'après la considération du covolume, ainsi que le montre une Note de M. Vieille, présentée à l'Académie (*Comptes rendus*, t. CXII, p. 43), en même temps que le travail actuel.

Examinons de plus près ce qui se passe dans la réalité, c'est-à-dire lorsqu'une matière explosive détone dans un tube ; la détonation étant provoquée, à l'origine, par le choc violent du fulminate de mercure, qui porte aussitôt à l'extrême la pression initiale, la chaleur qu'elle dégage et les réactions chimiques, développées de tranche en tranche, qui en sont la conséquence.

Aucun régime régulier répondant à l'explosion de la matière dans son propre volume ne saurait s'établir, puisque le tube est nécessairement rompu, ainsi qu'il vient d'être montré. Cependant si le tube est homogène, la matière uniformément répandue, et douée d'une struc-

ture telle que les pressions et réactions puissent s'y propager de couche en couche d'une façon régulière, le tube se rompra régulièrement, de proche en proche, au fur et à mesure que la pression propagée atteindra une certaine limite, et il pourra s'établir ainsi un régime de détonation spécial, qui dépendra des conditions réalisées dans le système. On observera alors une vitesse de propagation peu différente pour chaque système donné, mais très variable d'un système à l'autre, même avec une matière explosive déterminée.

C'est en effet ce qu'on reconnaît avec le nitrate de méthyle détonant dans les tubes d'acier, qui ont donné des vitesses de propagation à peu près constantes, voisines de 2100^{m}, et doubles environ de ce qu'on a mesuré avec un tube en caoutchouc, rempli de la même matière. Les tubes de verre et le nitrate de méthyle ont fourni des résultats moins réguliers, parce que l'élasticité du verre n'entre pas en jeu de la même façon, ni avec la même régularité que celle de l'acier ou du caoutchouc; cependant, les vitesses de propagation pour une épaisseur donnée tendent aussi vers certaines valeurs moyennes, croissantes avec l'épaisseur des tubes de verre.

Ce régime de détonation dépend de la nature de l'enveloppe, comme le montrent les faits ci-dessus et ceux dont il sera question tout à l'heure; mais il dépend aussi de la structure propre de la matière explosive, ainsi que je vais le rappeler.

En effet, la nitroglycérine, dans des tubes de plomb de 3^{mm} de diamètre intérieur, a donné des vitesses voisines de 1300^{m}; tandis que la dynamite, dans des tubes métalliques pareils, atteint 2700^{m}. Ces nombres varient d'ailleurs notablement d'un essai à l'autre, comme on devait s'y attendre d'après les considérations précédentes.

On remarquera la vitesse beaucoup plus grande atteinte par la dynamite, ce qui est conforme à des mesures ana-

logues de M. Abel. Elle met en évidence l'influence de la structure de la matière explosive sur la vitesse de propagation de l'explosion : la nitroglycérine pure, liquide visqueux, transmettant le choc qui détermine la détonation bien plus irrégulièrement que la silice imbibée d'une manière uniforme avec le même liquide. La dynamite au mica produit des effets encore plus considérables, d'après les observations : ce qui pouvait être également prévu, en raison de la structure cristalline du mica, substance moins déformable que la silice amorphe.

Cette dernière induction est confirmée par les observations faites sur la nitromannite, substance solide cristallisée : elle paraît, en raison de cette circonstance, plus apte à transmettre la détonation que le nitrate de méthyle liquide; et elle a donné, en effet, sous des densités de chargement égales à 1,9, dans des tubes de plomb de $1^{m},9$ de diamètre intérieur, des vitesses à peu près régulières de 7700^{m}. De même l'acide picrique, corps également cristallisé : 6500^{m}. Ce contraste entre le nitrate de méthyle liquide et les composés nitriques cristallisés est, on le voit, tout à fait d'accord avec celui qui a été observé entre la nitroglycérine et les dynamites.

Au contraire, dans certains systèmes pulvérulents, rapprochés d'une continuité complète par une compression suffisante, l'expérience prouve qu'il existe une limite de compression, au delà de laquelle l'amorce au fulminate ne fait plus détoner la masse : c'est là, du moins, ce qui a été observé avec certaines poudres au chlorate de potasse mélangé avec des natures goudronneuses.

L'influence de la structure de la matière explosive sur le régime de détonation étant ainsi mise en évidence, citons de nouveaux faits, propres à manifester l'influence propre de l'enveloppe. Quelques-uns ont été signalés plus haut avec le nitrate de méthyle. En voici d'autres, observés avec la poudre-coton.

Le coton-poudre comprimé, sous des densités de chargement telles que 1 et 1,27, dans des tubes de plomb de $3^{mm},15$ de diamètre intérieur, a donné des vitesses de 5400^{m}; tandis qu'à une densité de chargement à peu près moitié moindre (0,73), dans un tube de plomb de $3^{mm},77$ de diamètre intérieur, on a observé 3800^{m} : inégalité due évidemment à la moindre continuité de la matière. Dans un cordeau souple, peu résistant, formé par une simple tresse, avec une densité de chargement de 0,65, la vitesse est même tombée à 2400^{m}.

Mais la faible résistance de l'enveloppe peut être compensée par la masse de l'explosif, laquelle s'oppose, dans la partie centrale surtout, à l'écoulement instantané des gaz. En effet, M. Abel, avec des cartouches de coton comprimé sec, d'un diamètre décuple des cordeaux précédents, placées bout à bout, à l'air libre, a observé des vitesses de 5300^{m} à 6000^{m}.

Il me paraît inutile de m'étendre davantage sur les faits exposés dans ce Mémoire. Ils montrent que l'onde explosive n'existe avec ses caractères simples et ses lois définies que dans la détonation des gaz; ces lois et ces caractères ne subsistant qu'en partie dans la détonation des liquides et des solides, tout en demeurant assujettis aux mêmes notions générales de Dynamique physico-chimique.

REMARQUES SUR LES RAPPORTS QUI EXISTENT ENTRE LES CHANGEMENTS DE VOLUME, LA STABILITÉ ET LES QUANTITÉS DE CHALEUR DÉGAGÉES DANS LES RÉACTIONS CHIMIQUES;

Par M. BERTHELOT.

On a souvent, depuis Berthollet, essayé d'établir des relations générales entre l'accroissement de cohésion et de

condensation de la matière, produit dans l'acte de la combinaison chimique, et la stabilité même de cette combinaison; stabilité corrélative elle-même des énergies mises en jeu au moment où la combinaison s'accomplit. Ces énergies étant mesurées, — nous le savons aujourd'hui, — par la chaleur dégagée au moment de la combinaison, on a cru pouvoir remplacer la notion thermochimique par une notion plus simple, fondée sur l'accroissement des densités. Plus le volume diminue, plus le composé devrait être stable et la chaleur dégagée dans sa formation considérable. La formation de certains oxydes et chlorures, ceux des métaux alcalins en particulier, a été citée à l'appui de cette loi supposée.

Sans contester qu'elle ne soit applicable dans certaines conditions, cependant elle n'est pas générale. En effet, je me propose de montrer tout à l'heure qu'on observe des contractions non moins fortes dans la formation des composés explosifs; ce qui est en contradiction formelle avec les énoncés précédents.

Ainsi, j'ai montré que le nitrate de méthyle liquide, dont la densité est égale à 1,182, se décompose, avec un très grand dégagement de chaleur, soit 1431^{Cal} pour 1^{gr}, ou $+107^{Cal},7$ pour 1 molécule, et il donne par là naissance à de l'acide carbonique, de l'azote, de l'oxyde de carbone et de l'eau, corps dont la densité, même aux plus basses températures, demeure voisine de l'unité. Le volume des produits demeure donc, en tous cas, supérieur à celui du nitrate de méthyle.

Soit maintenant l'eau oxygénée, se décomposant en eau et oxygène. La densité de l'eau oxygénée étant 1,452, celle de l'eau 1,0 et celle de l'oxygène liquide 0,9, d'après Wroblewsky : le volume moléculaire des produits sera dès lors voisin de 36, celui du composé étant 23,4. C'est-à-dire que la décomposition donne lieu à une dilatation de 54 centièmes; dilatation qu'aucune pression réalisable ne saurait compenser.

Soit encore le fulminate de mercure. Sa densité étant 4,43, son volume moléculaire égale 64,1. Or le volume des produits de sa décomposition (mercure liquide d'une part, et oxyde de carbone supposé, d'autre part, ramené à la densité 1) serait 99 : il y a donc dilatation de 55 centièmes. C'est cette grande densité et cette énorme dilatation, jointes à la vitesse de détonation, qui expliquent le caractère brisant du fulminate et la façon dont les gaz mêmes produits par son explosion laissent sur les métaux les plus durs des empreintes tracées comme au burin. J'ai insisté ailleurs sur ces points et montré comment ils expliquent les propriétés de détonateur, si caractéristiques dans le fulminate de mercure [1].

Soit encore l'azotate d'ammoniaque. Sa densité étant 1,71, son volume moléculaire sera $48^{cc},2$. Le volume des produits étant 80, il y aurait dilatation de 65 centièmes, au moment de l'explosion.

Les relations que je signale en ce moment sont d'autant plus intéressantes qu'elles s'appliquent à des composés explosifs, c'est-à-dire tels que leur régénération au moyen des produits de décomposition exige une absorption de chaleur considérable. Cependant une semblable formation donne lieu à des contractions de volumes énormes et non moins grandes que celles qui répondent aux combinaisons exothermiques les mieux caractérisées.

C'est là un résultat d'une grande importance et qui contredit la généralité des rapports que l'on a souvent cherché à établir entre les changements de volume et la chaleur dégagée dans les réactions chimiques.

On peut pousser la démonstration jusqu'à l'évidence par l'étude des combinaisons gazeuses, forme pour laquelle les lois de la Mécanique chimique apparaissent avec plus de simplicité.

---

[1] *Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 92 ; t. II, p. 258 et *passim*.

En effet, d'une part, il existe des combinaisons endothermiques, et même les plus caractérisées de toutes, dans lesquelles le volume des produits gazeux est égal à celui des composants. Tel est le bioxyde d'azote, AzO, formé de deux gaz unis sans condensation, mais avec une absorption de $-21^{\text{Cal}},6$. Tels sont l'acétylène, C^2H^2, formé avec absorption de $-60^{\text{Cal}},5$, et le cyanogène, C^2Az^2, formé avec absorption de $-74^{\text{Cal}},0$; et cependant ces gaz se décomposent en produisant un volume d'hydrogène (ou d'azote) égal à leur volume propre, sans préjudice de celui du carbone.

De même l'ozone, qui est de l'oxygène condensé dans le rapport de 3 à 2, est formé avec une absorption de $-29^{\text{Cal}},6$ par molécule.

On peut citer une preuve plus forte encore, pour établir qu'il n'existe aucune relation nécessaire entre le volume d'un composé et sa stabilité, ou sa chaleur de formation : il suffit de comparer une série de gaz, appartenant à une même famille, formés avec la même condensation, mais dans laquelle on passe de certaines combinaisons exothermiques à d'autres combinaisons endothermiques. Soient, par exemple :

Le gaz aqueux, $H^2 + O$.........	-59^{Cal}
L'hydrogène sulfuré, $H^2 + S$....	$-4,6$
L'hydrogène sélénié, $H^2 + Se$...	$-24,6$
L'hydrogène telluré, $H^2 + Te$...	$-35,0$

De même encore :

	Cal
L'ammoniaque : $Az + H^3$........	$+12,2$
L'hydrogène arsénié : $Az + H^3$...	$-36,7$
L'hydrogène antimonié : $Sb + H^3$.	$-81,8$

En résumé, et sans contester qu'il puisse exister, dans certaines conditions et dans certains groupes de composés, des relations particulières entre la densité et la stabilité des composés, il n'en est pas moins certain que, soit dans

l'état gazeux, soit dans l'état liquide, soit dans l'état solide, il n'existe aucune relation absolument générale et nécessaire entre la condensation d'une matière composée et sa stabilité.

SUR LA CHALEUR DE COMBUSTION ET DE FORMATION DES CORPS CHLORÉS;

Par MM. BERTHELOT et MATIGNON.

La chaleur de combustion de tous les corps hydrocarbonés, fixes, volatils ou gazeux, peut être déterminée avec une très grande précision dans la bombe calorimétrique, et cette méthode comprend à la fois et sans complication aucune tous les composés où le carbone est associé à l'hydrogène, à l'oxygène et à l'azote, les combustions étant totales et la mesure presque instantanée. L'un de nous a montré comment cette méthode est également applicable aux composés sulfurés [1] et comment on peut réaliser un état final complètement défini, reposant uniquement sur la formation de corps complètement oxydés, tels que l'eau, l'acide carbonique et l'acide sulfurique étendu. Nous nous proposons d'expliquer aujourd'hui comment on peut atteindre un état final absolument défini par la même méthode, en opérant sur les composés organiques chlorés.

La combustion de ces corps offrait jusqu'ici, au point de vue calorimétrique, de grandes difficultés. En effet, cette combustion, dans les conditions ordinaires, ne fournit pas le chlore sous une forme unique et définie [2]. Entre le chlore et l'oxygène, mis en présence de com-

---

[1] Ce Recueil, 6e série, t. XXII, p. 177.

[2] La même observation s'applique aux corps bromés. Au contraire, es corps iodés laissent par leur combustion tout l'iode à l'état libre.

binaisons hydrogénées, il se produit constamment, pendant la combustion, un certain équilibre, lequel engendre à la fois de l'acide chlorhydrique, de l'eau, du chlore libre et de l'oxygène libre : il est donc nécessaire de mesurer, par une détermination complémentaire, la dose de chlore libre parmi les produits de la combustion et de déduire par le calcul les phénomènes thermiques correspondants. Cette mesure est d'autant plus délicate, que le chlore, demeuré libre après la combustion, se trouve dans des conditions nouvelles, où il continue à réagir lentement et d'une manière continue sur l'eau : de telle façon que la mesure accomplie au bout d'un certain temps ne représente plus les résultats obtenus au moment même de la combustion. Ce n'est pas tout : l'acide chlorhydrique ne conserve que partiellement l'état gazeux; comme il prend naissance en présence d'une certaine dose d'eau, il constitue des hydrates liquides ; dès lors sa chaleur de formation varie avec la dose de cette eau. L'incertitude résultante peut être évaluée, lorsqu'on opère dans un vase clos, où les produits gazeux demeurent en présence de l'eau [1]. Mais on est exposé à des erreurs considérables, si les gaz de la combustion sont entraînés et dosés en dehors du calorimètre ; l'état d'hydratation de l'acide chlorhydrique qui reste en suspension dans les gaz étant alors en réalité inconnu. Les expériences de M. Thomsen sur les composés chlorés sont rendues plus incertaines encore par l'addition d'un excès d'hydrogène, nécessaire dans le cas des chlorures de carbone, ainsi que par l'emploi du brûleur universel, destiné à vaporiser les corps ; lequel introduit toujours une quantité de chaleur étrangère et inconnue et dès lors entache, comme on l'a reconnu généralement, d'une erreur plus ou moins consi-

---

[1] Ce Recueil, 5e série, t. XXIII, p. 217 et 226; 1881. *Combustion des éthers chlorhydriques.*

dérable tous les résultats obtenus par son intermédiaire.

Nous avons réussi à nous mettre à l'abri de ces causes d'erreur multiples et à réaliser un état final absolument défini, la totalité du chlore se trouvant à l'état d'acide chlorhydrique étendu, en opérant dans la bombe calorimétrique avec certaines précautions. Pour cela, il suffit d'y placer, à l'avance, une dose convenable d'eau, renfermant en dissolution de l'acide arsénieux. Ce corps transforme, en effet, la totalité du chlore en acide chlorhydrique, ainsi qu'on peut le vérifier par l'examen des produits de la combustion, évacués au bout de quelques minutes, 8 à 10 au plus. Il suffit de desserrer le robinet à vis de la bombe, pour que les gaz comprimés à 25 atmosphères s'en échappent ; on les dirige à travers un peu d'eau, très légèrement teintée par l'indigo ; ce qui permet de reconnaître des dixièmes de milligramme de chlore libre. L'odeur est plus sensible encore. Or les gaz ainsi dégagés de la bombe, au bout du temps susindiqué, ne renferment pas la plus légère trace de chlore libre. Aucune correction de ce chef n'est donc nécessaire. En outre, l'acide chlorhydrique se trouve entièrement dans l'état final d'acide étendu. Les résultats sont donc irréprochables.

Nous avons vérifié par des dosages très précis que la solution acide d'acide arsénieux n'éprouve aucune action à froid, dans l'espace de trois heures et demie, de la part de l'oxygène comprimé à 25 atmosphères.

La combustion finie, on dose l'acide arsénieux restant, en opérant sur la moitié de la liqueur à l'aide du permanganate de potasse, par les procédés connus : ce qui permet de tenir compte du poids de chlore que la liqueur a absorbé dans le cours de l'expérience.

On dose également l'acide azotique produit par l'oxydation de l'azote sur l'autre moitié de la liqueur, sous forme de bioxyde d'azote, comme à l'ordinaire.

A l'aide de ces données, le calcul de la chaleur de com-

bustion et, par conséquent, celui de la chaleur de formation du composé, s'effectuent sans difficulté. Il suffit de tenir compte de la transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique et de la calculer à partir de l'oxygène libre : car l'état initial du système est le même, ainsi que l'état final, que dans le cas où cet oxygène aurait été d'abord employé à décomposer une partie de l'acide chlorhydrique en formant de l'eau et du chlore, lequel réagirait ensuite sur cette eau, en présence de l'acide arsénieux, pour reproduire de l'acide chlorhydrique et de l'acide arsénique.

Nous avons réalisé cette méthode avec succès : d'abord sur les chlorhydrates de térébenthène, de camphène et de citrène ;

Sur la benzine bichlorée ;

Sur les dérivés chlorés du formène, y compris le perchlorure de carbone ;

Sur l'éthylène perchloré et sur son chlorure ;

Enfin sur la benzine perchlorée (chlorure de Julin).

Dans le cas des chlorures de carbone et analogues, il est nécessaire d'ajouter une dose pesée de camphre pour déterminer la combustion, et l'on en tient compte.

La méthode de combustion dans la bombe calorimétrique se généralise ainsi et devient universelle.

Nous allons résumer ces résultats, dont la régularité confirme l'exactitude. Nous ne parlerons pas dans ce Mémoire des chlorhydrates de térébenthène, de camphène et de citrène, sur lesquels nous revenons plus loin à d'autres points de vue ; mais nous allons relater nos observations sur les benzines chlorées, sur les dérivés chlorés du formène et sur les chlorures de carbone.

I. Benzine dichlorée, ortho : $C^6H^6Cl^2 = 147^{gr}$, cristallisée.

Chaleur de combustion.

On a opéré en présence de l'eau et avec le concours du camphre.

La benzine dichlorée et le camphre fondant ensemble après quelques minutes, quand on superpose leurs pastilles, on a eu soin d'opérer la combustion rapidement.

On a constaté dans chaque expérience qu'il n'y avait point de chlore libre dans les gaz (en les dirigeant au travers d'une solution très étendue d'indigo).

Première expérience.

Benzine chlorée	0gr,7404
Camphre	0gr,3823

Solution d'acide arsénieux.

$As^2O^3 = 40^{cm}$.

Marche de l'expérience.

Avant	9°,462
1min	462
2	462
3	462

Inflammation.

4min	12°,000
5	340
6	352
7	346
8	335

Période finale.

9min	326
10	318
11	310
12	302
13	295
14	286

$\Delta_1\theta$	2°,873
Correction : $\Delta_2\theta$	0,036
$\Delta\theta$	2°,909

M = 2437,3.

Chaleur dégagée	7092cal,5

On a trouvé, pour le poids de l'acide arsénieux oxydé :

As^2O^3 oxydé	$0^{gr},322$
O fixé sur ce corps	$0^{gr},020$

c'est-à-dire, d'autre part, d'après le dosage du bioxyde d'azote :

Az^2O^5 formé	$0^{gr},113$

On a donc, d'après ces résultats :

	cal
Combustion du fer	22,4
» du camphre	3520,7
$As^2O^3 + O^2$	123
Az^2O^5 formé (dissous)	30
	$3696^{cal},1$

Ce nombre, retranché de 7092,5, donne pour la réaction proprement dite :

$$3396^{cal},4.$$

Soit, par gramme de benzine bichlorée ortho,

$$4590^{cal},4.$$

Seconde expérience.

Benzine bichlorée	$0^{gr},8271$
Camphre	$0^{gr},4470$

$$As^2O^3 = 35^{cm}.$$

Période initiale.

	o
	9,308
1^{min}	312
2	315
3	317
4	320

Combustion.

min	o
5	12,000
6	610
7	643
8	638

Période finale.

min	o
9	12,630
10	620
11	616
12	606
13	600

		o
	$\Delta_1\theta$	3,318
Corrections	$\Delta_2\theta$	20
	$\Delta\theta$	3°,338

M = 2432.

Chaleur dégagée............... 8118^cal,0

On a trouvé d'ailleurs :

As^2O^3 oxydé	0^gr,306
Soit O ayant agi sur l'acide arsénieux	0^gr,0193

D'autre part, on a :

Az^2O^5 produit.................. 0^gr,135

On a dès lors :

	cal
Combustion du fer	22,4
Combustion du camphre	4123,7
Az^2O^5 formé	36
As^2O^3 oxydé	120,8
	4302^cal,9

Ce nombre, retranché de 8118,0, donne la chaleur de la réaction pour la benzine bichlorée :

3815^cal,1.

Soit par gramme :

4612^cal,6.

Moyenne des deux expériences.

4612,6 }
4590,4 } 4601^cal,5.

Il en résulte, par molécule, 147^{gr}.

	$+ 76^{Cal},4$	à v. c.
Correction............	$+ 0,3$	
	$+676^{Cal},7$	à p. c.

Ce qui répond à l'équation

$$C^6H^4Cl^2 \text{ sol.} + \tfrac{13}{2}O^2 = 6CO^2 + 2HCl \text{ diss.} + H^2O : +676^{Cal},7.$$

On en déduit la *chaleur de formation*, en retranchant ce nombre de la valeur suivante, qui répond à la production par les éléments du même système final :

$$6CO^2 + 2HCl \text{ diss.} + H^2O : +713^{Cal},4,$$

ce qui fournit, en définitive,

$$C^6 \text{ (diamant)} + H^4 + Cl^2 = C^6H^4Cl^2 \text{ crist.} : +36^{Cal},7.$$

On conclut encore de ces données :

Action du chlore sur la benzine :

$$C^6H^6 \text{ gaz} + 2Cl^2 = C^6H^4Cl^2 \text{ solide} + 2HCl \text{ gaz} \ldots +91^{Cal},1$$

chiffre qui se réduirait aux environs de $+80^{Cal}$, si tous les corps étaient gazeux ;

Soit $+40^{Cal},0$ environ, pour chaque substitution chlorée à l'état gazeux : en réalité, $+45^{Cal}$ à l'état actuel.

Ces nombres étant à peu près doubles de la chaleur de formation du gaz chlorhydrique ($HCl : +22^{Cal}$), il en résulte que la première action du chlore sur la benzine dégage, à poids égal de cet élément, la même quantité de chaleur qu'avec l'hydrogène. Mais c'est là un maximum, la chaleur décroissant à mesure que la substitution devient plus avancée, ainsi qu'il va être dit.

II. Benzine perchlorée (chlorure de Julin), $C^6Cl^6 = 285^{gr}$.

Chaleur de combustion : d'après la réaction suivante :

$$\left.\begin{array}{r} C^6Cl^6 \text{ sol.} + 9O + 3H^2O \text{ liq.} \\ = 6CO^2 \text{ gaz} + 6HCl \text{ étendu} \end{array}\right\} \begin{array}{l} +532^{Cal},4 \text{ à v. c.} \\ +531^{Cal},6 \text{ à p. c.} \end{array}$$

Voici les données.

Benzine perchlorée	0gr,6135
Camphre	0,787

$As^2O^3 = 25^{cc}$.

Première expérience.

Période initiale.

min	
	10°,345
1	345
2	345
3	345
4	345

Combustion.

min	
5	14°,000
6	555
7	605
8	614
9	612
10	608
11	598
12	590
13	580

Période finale.

min	
14	569
15	558
16	547
17	535
18	525

	$\Delta_1\theta$	3°,235
Correction.	$\Delta_2\theta$	0,093
	$\Delta\theta$	3°,328
	M	2424,6
	Q	8069cal,0

On a trouvé

As^2O^3 oxydé.... 0gr,220 soit O fixé........ 0gr,035
Az^2O^5 formé..... 0gr,035

D'où il suit :

Fer	22,4
Camphre	6798,9
As^2O^3 oxydé	87
Az^2O^5 formé	9,3
	6917^{cal},6

D'où résulte pour la réaction proprement dite de la benzine perchlorée :

$$1151^{cal},4,$$

soit par gramme : 1876^{cal},5.

Seconde expérience.

Benzine perchlorée	$0^{gr},5904$
Camphre	$0^{gr},7345$

$$As^2O^3 = 25^{cc}.$$

Période initiale.

min	°
	10,180
1	183
2	184
3	»
4	186
5	186

Combustion.

min	°
6	12,800
7	13,380
8	425
9	433
10	438
11	429
12	425

Période finale.

min	
13	416
14	406
15	397
16	388
17	379

min	
18	»
19	13°,360

	$\Delta_1\theta$	3°,239
Correction.	$\Delta_2\theta$	0,058
	$\Delta\theta$	3°,297
	M	2424,6
	Q	7994^{cal},6

As^2O^3 oxydé	0^{gr},226
Az^2O^5 formé	0^{gr},032

D'où il suit :

Fer	22,4
Camphre	6775,9
As^2O^3 oxydé	89,3
Az^2O^5 formé	8,5
	6896^{cal},1

Il en résulte, pour la réaction propre à la benzine perchlorée,

$$1097^{cal},9.$$

Soit par gramme de benzine perchlorée : 1860^{cal},0.

On a donc :

	cal
Première expérience	1876,5
Seconde expérience	1860
Moyenne par gramme	1868^{cal},2

Ce qui fait, par molécule, $C^6Cl^6 = 285^{gr}$.

	Cal	
	532,4	à v. c.
Correction	— 0,8	
	531^{Cal},6	à p. c.

On a donc pour la réaction suivante :

$$C^6Cl^6 \text{ solide} + 3H^2O \text{ liquide} + \frac{9}{2}O^2$$
$$= 6CO^2 + 6HCl \text{ dissous} : + 531^{Cal},6.$$

La *chaleur de formation*, à partir des éléments, est dès lors

$$C^6 \text{ diamant} + Cl^6 = C^6Cl^6 \text{ solide} : +63^{Cal}.$$

Action du chlore sur la benzine :

$$C^6H^6 \text{ gaz} + 2\,Cl^6 = C^6Cl^6 \text{ sol.} + 6\,HCl \text{ gaz} \ldots\ldots \quad +205^{Cal},2;$$

soit $+34^{Cal}$ pour chaque substitution chlorée, le produit étant solide; environ $+32^{Cal}$, s'il était gazeux.

III. Éthane perchloré (sesquichlorure de carbone), $C^2Cl^6 = 237^{gr}$.

Première expérience.

Éthane perchloré	$0^{gr},5981$
Camphre	0,7785

$As^2O^3 = 40^{cc}$.

Période initiale.

	$10°,870$
1 min	870
2	871
3	872
4	872
5	872

Combustion.

6 min	$13°,300$
7	880
8	940
6	950
10	950
11	949
12	944
13	939
14	935
15	930

Période finale.

16 min	921
17	914

min	°
18	13,904
19	897
20	890
21	880
22	873
23	863
24	854
25	847
26	838

$\Delta_1\theta$	3°,058
Correction : $\Delta_2\theta$	0,079
$\Delta\theta$	3°,137
M	2439,6
Chaleur totale dégagée	7652^cal^,9

D'autre part :

As^2O^3 oxydé	0^gr^,275
Az^2O^5 formé	0^gr^,032

On déduit des données de l'expérience :

Fer	22,4
Camphre	7181,7
As^2O^3 oxydé	108,6
AzO^5 formé	8,5
	7321^cal^,2

D'où il résulte pour la réaction proprement dite.. 331^cal^,7
Soit, par gramme d'éthane perchloré........... 554^cal^,6

Seconde expérience.

Éthane perchloré	0^gr^,5768
Camphre	0^gr^,8906

$As^2O^3 = 41^{cc}$.

Période initiale.

min	°
	11,275
1	276
2	276
3	275
4	275

Combustion.

5 min	14°,000
6	690
7	740
8	752
9	750
10	744
11	735
12	725
13	715
14	704

Période finale.

15 min	690
16	677
17	666
18	653
19	637
20	625
21	609
22	594

	$\Delta_1 \theta$	3°,429
Correction :	$\Delta_2 \theta$	0,133
	$\Delta\theta$	3°,562
	M	2440,6

Chaleur totale dégagée.......... 8693cal,4

D'autre part :

As^2O^3 oxydé	0gr,312
Az^2O^5 formé	0gr,034

D'où il suit :

Fer	22,4
Camphre	8215,8
As^2O^3 oxydé	123,2
Az^2O^5 formé	9,0
	8370cal,4

Il en résulte pour la réaction proprement dite... 323cal,0

Soit par gramme d'éthane perchloré........... 559cal,9

En résumé :

	Cal
Première expérience......	554,6
Seconde expérience.......	559,9
Moyenne pour 1 gramme..	557^Cal^,2, à 14°

ce qui fait, pour une molécule, = 237^gr^ :

$$+ 132^{Cal},0 \text{ à v. c.}$$
$$\text{Correction : } - 0,8$$
$$+ 131^{Cal},2 \text{ à p. c.}$$

L'état final de l'acide chlorhydrique, dans ces essais, était le suivant :

$$HCl + 130\,H^2O.$$

Chaleur de combustion :

$$C^2Cl^6 \text{ sol.} + 3H^2O \text{ liq.} + O = 2CO^2 \text{ gaz} + 6HCl \text{ étendu........} \left\{ \begin{array}{l} +132^{Cal},0 \text{ à v. c.} \\ +131^{Cal},2 \text{ à p. c.} \end{array} \right.$$

Chaleur de formation :

$$C^2(\text{diamant}) + Cl^6 = C^2Cl^6 \text{ solide}....... + 86^{Cal},2$$

Action du chlore sur l'éthane (¹) :

$$C^2H^6 + 6Cl^2 = C^2Cl^6 \text{ sol.} + 6HCl \text{ gaz} .... + 193^{Cal}$$

soit = $32^{Cal},2$ pour chaque substitution chlorée, le produit étant solide; pour le produit gazeux, environ $+ 30^{Cal}$.

D'après les mesures antérieures de l'un de nous, relatives à l'éther chlorhydrique, mesures exécutées par un procédé moins parfait (²), on aurait

$$C^2H^6 + Cl^2 = C^2H^5Cl \text{ gaz} + HCl \text{ gaz} .. + 36^{Cal},5;$$

(¹) En admettant pour l'éthane la chaleur de combustion $+ 370^{Cal},4$, qui paraît se rapporter au gaz le plus pur : d'où résulte

$$C^2(\text{diamant}) + H^6 = C^2H^6 : + 25^{Cal},2.$$

(²) Ce Recueil, 5ᵉ série, t. XXIII, p. 220.

valeur voisine et un peu supérieure, la substitution étant à son début.

Le chlorure d'éthylidène, $C^2H^4Cl^2$, a fourni des chiffres plus faibles ($+54^{Cal}$ pour deux substitutions); mais c'est un corps dont la pureté est difficile à garantir.

IV. Éthylène perchloré, $C^2Cl^4 = 166^{gr}$.

Éthylène perchloré : C^2Cl^4.

Bouillant entre 116°-118°.

Dosage du chlore dans la substance :

Première expérience.

C^2Cl^4	$0^{gr},2379$
AgCl	$0^{gr},8215$

Seconde expérience.

C^2Cl^4	$0^{gr},3214$
AgCl	$1^{gr},1098$

	Première expérience.	Seconde expérience.	Calculé.
Cl	85,41	85,45	85,54

On a opéré la combustion, en plaçant l'éthylène perchloré dans une capsule de platine, enveloppée de collodion, suivant un artifice déjà donné dans ce Recueil (6e série, t. XVIII, p. 108, et t. XXII, p. 178 et 183). Le camphre était déposé à la surface extérieure du collodion.

Première expérience.

	gr
Éthylène perchloré	0,3777
Coton-poudre	0,0189
Camphre	0,7481

$As^2O^3 = 40^{cc}$.

Période initiale.

min	o
	14,956
1	960
2	965
3	968

Combustion.

min	°
4	17,200
5	920
6	974
7	990
8	975
9	971
10	965
11	957
12	950

Période finale.

min	
13	941
14	931
15	920
16	»
17	900

	$\Delta_1\theta$	2°,982
Correction :	$\Delta_2\theta$	0°,081
	$\Delta\theta$	3°,063
	M	2439,6
Chaleur dégagée		7472^{cal},5

On a d'ailleurs

Fer	22,4
Camphre	6901,3
Coton-poudre	42,9
As^2O^3 oxydé (0^{gr},187)	73,9
Az^2O^5 formé (0^{gr},052)	13,8
	7054^{cal}.3

On déduit de là, pour la réaction propre de l'éthylène perchloré .... 418^{cal},2

Soit par gramme .... 1107^{cal},2

Seconde expérience.

	gr
Éthylène perchloré	0,4517
Coton-poudre	0,0164
Camphre	0,7917

$As^2O^3 = 40^{cc}$.

Période initiale.

min	°
	15,814
1	816
2	826
3	823
4	825

Combustion.

min	°
5	18,320
6	975
7	19,017
8	019
9	015
10	007
11	18,993
12	983

Période finale.

min	
13	970
14	959
15	945
16	»
17	915

	$\Delta_1\theta$	3°,158
Correction :	$\Delta_2\theta$	0,097
	$\Delta\theta$	3°,255
	M	2439,6

Chaleur totale dégagée 7941cal,0

On a d'ailleurs

	cal
Fer	22,4
Coton	37,2
Camphre	7303,5
As^2O^3 oxydé (0gr,189)	74,7
Az^2O^5 formé (0gr,014)	11,9
	7448cal,7

D'où, pour la réaction proprement dite...... 492cal,3
Soit par gramme d'éthylène perchloré...... 1090cal,0

En résumé :

	cal
Première expérience............	1090,0
Seconde expérience.............	1107,2
Moyenne pour 1 gramme...	$1098^{cal},6$

Soit par molécule $C^2Cl^4 = 166^{gr}$.

$+ 182^{Cal},3$ à v. c.
$+ 181^{Cal},8$ à p. c.

Chaleur de combustion :

$$C^2Cl^4 + 2H^2O + 2O = 2CO^2 + 4HCl \text{ étendu.} \left\{ \begin{array}{l} +182^{Cal},3 \text{ à v. c.} \\ +181^{Cal},8 \text{ à p. c.} \end{array} \right.$$

Chaleur de formation :

C^2(diamant) $+ Cl^4 = C^2Cl^4$ liquide...... $+26^{Cal},0$

Action du chlore sur l'éthylène :

$C^2H^4 + 4Cl^2 = C^2Cl^4$ liq. $+ 4HCl$ gaz.. $+128^{Cal},8$

soit $+ 32^{Cal},2$ pour chaque substitution, le produit étant liquide; pour le produit gazeux, environ $+ 30^{Cal}$.

Ce sont à peu près les mêmes valeurs que pour l'éthane perchloré; ce qui constitue une vérification.

La chaleur dégagée par la fixation du chlore sur l'éthylène chloré se déduit de ces données; la voici :

C^2Cl^4 liquide $+ Cl^2 = C^2Cl^6$ solide....... $+60^{Cal},2$

Ce nombre est sensiblement double de la chaleur dégagée par la substitution opérée avec élimination d'acide chlorhydrique; c'est-à-dire que la chaleur dégagée peut être regardée comme partagée en deux fractions presque égales pour un même poids de chlore : l'une due à la substitution proprement dite, l'autre à la fixation du chlore sur le produit substitué.

V. Formène perchloré, $CCl^4 = 154^{gr}$, autrement dit perchlorure de carbone.

Première expérience.

	gr
Perchlorure de carbone	0,3503
Coton-poudre	0,0181
Camphre	0,8379

$As^2O^3 = 40^{cc}$.

Période initiale.

min	°
	12,140
1	140
2	140
3	140

Combustion.

min	°
4	15,000
5	334
6	358
7	355
8	351
9	343
10	333
11	321

Période finale.

min	
12	307
13	295
14	280
15	268
16	254

	$\Delta_1\theta$	3°,181
Correction :	$\Delta_2\theta$	0,098
	$\Delta\theta$	3°,279

M 2439,6

Chaleur dégagée .... $7999^{cal},4$

Données du calcul :

	cal
Fer	22,4
Coton	41,1
Camphre	7729,7
As^2O^3 oxydé ($0^{gr},150$)	59,0
Az^2O^5 formé ($0^{gr},055$)	14,6
	7866,8

Réaction proprement dite	$132^{cal},6$
Soit par gramme de formène perchloré.	$378^{cal},5$

Deuxième expérience.

	gr
Perchlorure de carbone	0,4006
Coton-poudre	0,0189
Camphre	0,8439

$As^2O^3 = 40^{cc}$.

Période initiale.

min	°
	11,047
1	049
2	049
3	050
4	051

Combustion.

min	°
5	13,800
6	14,275
7	307
8	308
9	305
10	301
11	295
12	288

Période finale.

min	
13	278
14	268
15	258
16	248
17	238

	$\Delta_1\theta$	3°,237
Correction :	$\Delta_2\theta$	0,074
	$\Delta\theta$	3°,311

M 2439,6

Chaleur dégagée .... $q = 8077^{cal},5$

Données du calcul :

	cal
Fer	22,4
Coton	42,9
As^2O^3 oxydé ($0^{gr},156$)	61,6
Az^2O^5 formé ($0^{gr},048$)	12,8
Camphre	7785
	$7924^{cal},7$

D'où pour la réaction proprement dite .... $152^{cal},8$

Soit par gramme de perchlorure de carbone... $381^{cal},4$

Troisième expérience.

	gr
Perchlorure de carbone	0,3784
Coton-poudre	0,0186
Camphre	0,8224

$As^2O^3 = 35^{cc}$.

Période initiale.

min	°
	11,647
1	648
2	646
3	642
4	638
5	636
6	634

Combustion.

min	°
7	14,500
8	790
9	814
10	813
11	807
12	799
13	788

Période finale.

min	°
14	14,776
15	766
16	750
17	737
18	727
19	710

	$\Delta_1 \theta$	3,154
Correction :	$\Delta_2 \theta$	83
	$\Delta \theta$	3°,237
	M	2434,6
Chaleur dégagée		7880cal,8

Données du calcul :

	cal
Fer	22,4
Coton	42,2
Camphre	7586,7
As^2O^3 oxydé (0gr,160)	63,3
Az^2O^5 formé (0gr,062)	16,6
	7729cal,2

D'où il résulte pour la réaction proprement dite. 149cal,6
Soit par gramme de perchlorure de carbone..... 395cal,3

En résumé :

	cal
Première expérience	378,5
Deuxième expérience	381,4
Troisième expérience	395,3
Moyenne pour 1gr	385cal,1

Soit par molécule = 154gr, les valeurs suivantes.

Chaleur de combustion :

CCl^4 liq. + $2H^2O$ liq. = CO^2 gaz + $4HCl$ étendu .... { +59Cal,3 à v. c.
+58Cal,8 à p. c.

Chaleur de formation :

C(diamant) + $2Cl^2$ = CCl^4 liquide.. +54Cal,2
Pour CCl^4 gaz.................. +47Cal,0

Action du chlore sur le formène :

$$CH^4 + 4Cl^2 = CCl^4 \text{ gaz} + 4HCl \ldots\ldots \quad +116^{Cal},5$$

On aurait pour l'état liquide

$$+123^{Cal},7,$$

c'est-à-dire $+32^{Cal}$ pour chaque substitution dans l'état liquide; $+29^{Cal},1$ dans l'état gazeux.

Ces valeurs concordent bien avec les chiffres relatifs à l'éthane perchloré, à l'éthylène perchloré, et elles sont également voisines de ceux de la benzine perchlorée. On peut dès lors en adopter la moyenne comme valeur générale approchée des substitutions chlorées dans les carbures d'hydrogène, poussées jusqu'à leur dernier terme.

VI. — FORMÈNE TRICHLORÉ (chloroforme), $CHCl^3 = 119^{gr},5$.

Dissolution du camphre dans le chloroforme.

On a mesuré d'abord cette quantité, la combustion ayant porté sur un système analogue. On a opéré sur

Chloroforme....................	$24^{gr},6$
Camphre........................	$27^{gr},1$

Le calorimètre contenant

Eau............................	500^{gr}

on a obtenu

$$q = 204^{cal},8.$$

Soit par molécule de camphre $= 154^{gr}$

$$+1^{Cal},164.$$

Ce nombre a été adopté comme élément de correction, minime d'ailleurs.

Dans une première expérience de combustion, faite avec $0^{gr},5$ de camphre et $0^{gr},6$ de chloroforme (rapport poids, 8:10) la quantité de chlore formé fut tellement grande que son absorption par l'acide arsénieux n'était pas terminée vingt minutes après la combustion; la variation du thermomètre n'étant pas encore devenue régulière.

Aussi, dans les expériences suivantes, le poids du camphre a-t-il été augmenté, de façon à être porté au rapport 13:10 et même au rapport 18:10.

Dans ces conditions, l'absorption du chlore a été complète dans un temps plus court et la marche du thermomètre est devenue régulière, de façon à permettre des calculs rigoureux.

Seconde expérience.

	gr
Chloroforme	0,6104
Coton-poudre	0,0213
Camphre	0,7740

$As^2O^3 = 40^{cc}$.

Période initiale.

min	12°,100
1	103
2	105
3	108
4	110
5	113

Combustion.

min	°
6	14,800
7	15,255
8	268
9	277
10	277
11	263
12	260
13	256
14	249
15	248
16	246
17	236
18	228
19	220

Période finale.

min	
20	210
21	200

min	o
22	15,190
23	180
24	170
25	160

	$\Delta_1\theta$	3°,107
Correction :	$\Delta_2\theta$	0,125
	$\Delta\theta$	3°,232
	M	2439,6

Chaleur dégagée.............. 7884^{cal},7

	gr
As^2O^3 oxydé	0,287
Az^2O^5 formé	0,152

Données du calcul :

	cal
Fer	22,4
Camphre	7140,2
Coton	48,4
As^2O^3 oxydé	89,1
Az^2O^5 formé	40,2
	7340cal,3

	cal
Il en résulte pour la réaction proprement dite	544,4
On doit y ajouter, en raison de la dissolution du camphre	5,8
	550cal,2

Donc on aura

Par gramme de chloroforme..... 901cal,3

Troisième expérience.

	gr
Chloroforme	0,6283
Coton-poudre	0,0225
Camphre	0,8124

$As^2O^3 = 40^{cc}$.

Période initiale.

min	°
	11,321
1	323
2	327
3	330
4	333

Combustion.

min	°
5	14,000
6	580
7	635
8	644
9	640
10	638
11	632
12	626
13	619
14	908
15	600

Période finale.

min	
16	590
17	580
18	570

Correction :	$\Delta_1\theta$	3°,267
	$\Delta_2\theta$	0,103
	$\Delta\theta$	3°,370
	M	2439,6
Chaleur dégagée		8221cal,4
As^2O^3 oxydé		0gr,281
Az^2O^5 formé		0,159

Données du calcul :

	cal
Fer	22,4
Camphre	7494,4
Coton	51,1
As^2O^3 oxydé	110,8
Az^2O^5 formé	42,1
	7720cal,8

Il en résulte pour la réaction propre.	cal 500,6
Ajoutons, en raison de la dissolution du camphre	6,1
	506cal,7
Cela fait par gramme de chloroforme	806cal,4

Quatrième expérience.

	gr
Chloroforme	0,5636
Coton-poudre	0,0278
Camphre	0,8030

$As^2O^3 = 40^{cc},5.$

Période initiale.

min	o
	12,095
1	095
2	100
3	105
4	110
5	115
6	120

Combustion.

min	o
7	14,800
8	15,342
9	382
10	390
11	389
12	386
13	381
14	375

Période finale.

min	
15	367
16	360
17	351
18	346
19	339
20	332

	$\Delta_1\theta$	3°,255
Correction :	$\Delta_2\theta$	0,049
	$\Delta\theta$	3°,304
	M	2440,1

Chaleur dégagée 8062cal,1

	gr
As^2O^3 oxydé	0,224
Az^2O^5 formé	0,147

Données du calcul :

	cal
Fer	22,4
Coton	63,1
Camphre	7407,7
As^2O^3 oxydé	88,5
Az^2O^5 formé	38,9
	7620cal,6

	cal
D'où résulte pour la réaction proprement dite	441,5
Ajoutons, en raison de la dissolution du camphre	6
	447cal,5
Cela fait par gramme de chloroforme	794cal,0

Cinquième expérience.

	gr
Chloroforme	0,4886
Coton-poudre	0,0199
Camphre	0,8467

$As^2O^3 = 40^{cc},5.$

Période initiale.

min	°
	12,727
1	730
2	734
3	735
4	738
5	741

Combustion.

6 min	15°,600
7	16,086
8	118
9	122
10	115
11	109
12	101
13	091

Période finale.

14 min	082
15	070
16	060
17	049
18	037
19	025
20	013

	$\Delta_1 \theta$	3°,353
Correction :	$\Delta_2 \theta$	0,088
	$\Delta \theta$	3°,441

M 2440,1

Chaleur dégagée 8396cal,3

As^2O^3 oxydé	0gr,156
Az^2O^5 formé	0,180

Données du calcul :

Fer	22cal,4
Coton	45,2
Camphre	7810,8
As^2O^3 oxydé	61,6
Az^2O^5 formé	47
	7987cal,0

On en déduit pour la réaction proprement dite	409cal,3
Ajoutons, en raison de la dissolution du camphre	6,3
	415,6

Cela fait par gramme de chloroforme........................ $850^{cal},5$

Résumé des résultats.

Par gramme de chloroforme.	Par molécule.
cal	Cal
901,3	107,7
806,4	96,3
794,0	94,9
850,5	101,7
Moyenne. 838,05	

	Cal
Moyenne.............	+100,15 à v. c.
Correction...........	— 0,2
»	$+99^{Cal},95$ à p. c.

Ainsi

$CHCl^3$ liq. + H^2O liq. + O = CO^2 gaz + 3 HCl étendu { $+100^{Cal},15$ à v. c.; $+ 99^{Cal},95$ à p. c.

Chaleur de formation :

C (diamant) + H + Cl^3 = $CHCl^3$ liq......... $+43^{Cal},2$;
Pour $CHCl^3$ gaz......... .... $+35^{Cal},9$.

Action du chlore sur le formène :

CH^4 gaz + 6 Cl = $CHCl^3$ gaz + 3 HCl gaz...... $+83^{Cal},1$;
Pour $CHCl^3$ liquide......................... $+90^{Cal},4$.

c'est-à-dire $+30^{Cal},9$, pour chaque substitution dans l'état liquide; $+27^{Cal},7$, dans l'état gazeux.

Ces nombres concordent avec les précédents.

Les anciennes expériences de M. Berthelot sur le formène monochloré, CH^3Cl (¹), donnent pour la réaction

$CH^4 + Cl^2 = CH^3Cl$ gaz + HCl............. $+ 32^{Cal},3$

(¹) Ce Recueil, 5ᵉ série, t. XXIII, p. 218. Le nombre donné ici a subi une légère correction, à cause de la nouvelle détermination de la chaleur de combustion du carbone; remarque qui s'applique aussi aux nombres suivants.

et pour le formène bichloré [en commun avec M. Ogier (1)]

$$CH^4 + 2Cl^2 = C^2H^2Cl^2 \text{ gaz} + 2HCl + 58^{Cal},3 \text{ ; soit } + 29^{Cal},1 \times 2$$

nombres qui ne s'écartent pas sensiblement des valeurs précédentes.

En résumé, les substitutions chlorées opérées dans l'état gazeux dégagent des valeurs voisines de 30^{Cal} à 32^{Cal}, pour chaque équivalent d'hydrogène substitué dans la série grasse, avec formation de gaz chlorhydrique ; Cl^n substitué à H^n dégage ainsi $30n^{Cal}$. En outre, d'après les données ci-dessus, l'addition de Cl^n à un carbure dégagerait à peu près la même quantité de chaleur.

Dans la série de la benzine, la valeur thermique de substitution est voisine ; quoique, semble-t-il d'après les cas cités plus haut, un peu plus forte. On ne saurait d'ailleurs attendre un accord absolu pour des substitutions qui changent les fonctions initiales des corps aussi profondément que la substitution chlorée. La concordance des chiffres précédents n'en est que plus digne d'intérêt.

RECHERCHES SUR LA SÉRIE CAMPHÉNIQUE ;

PAR MM. BERTHELOT ET MATIGNON.

La série camphénique, c'est-à-dire la série des carbures isomères de l'essence de térébenthine et générateurs du camphre et du bornéol, est l'une des plus intéressantes de la Chimie organique : non seulement parce qu'elle comprend un grand nombre d'essences et de principes naturels, mais en raison de la multitude des cas d'isomérie qu'elle manifeste et à cause de ses relations avec la série

(1) Ce Recueil, 5e série, t. XXIII, p. 225.

grasse, dont elle dérive directement par synthèse et condensation des carbures amyliques

$$2C^5H^8 = C^{10}H^{16},$$

et avec la série aromatique, dans laquelle elle se transforme aisément par perte d'hydrogène :

$$C^{10}H^{16} - H^2 = C^{10}H^{14}.$$

Parmi ses caractères, l'un des plus remarquables réside dans l'existence de deux ordres de carbures fondamentaux, tous deux représentés par une formule $C^{10}H^{16}$, mais distincts par leur capacité de saturation relative :

Les uns fournissent des monochlorhydrates, des hydrates (bornéols) et des hydrures correspondants

$$C^{10}H^{16}.HCl, \quad C^{10}H^{16}.H^2O, \quad C^{10}H^{16}.H^2;$$

les autres, des dichlorhydrates, des hydrates (terpines) et des hydrures congénères

$$C^{10}H^{16}.2HCl, \quad C^{10}H^{16}.2H^2O, \quad C^{10}H^{16}.2H^2.$$

Cette double série a été l'objet, entre autres, de nombreux travaux de l'un de nous, qui a découvert les deux hydrures ([1]), réalisé la synthèse du camphre ([2]) et du bornéol ([3]), établi la fonction véritable de ces deux corps et caractérisé les carbures fondamentaux typiques de chaque série, c'est-à-dire le camphène cristallisé ([4]), générateur du groupe monovalent, et le terpilène, générateur du groupe divalent.

Les relations entre ces deux carbures et les essences naturelles de même composition méritent une attention

---

([1]) Ce Recueil, 4e série, t. XX, p. 521, et, avec plus de détails : *Bulletin de la Société chimique*, t. XI, p. 15, 98, 187; 1869.

([2]) Ce Recueil, 4e série, t. XIX, p. 427; le résultat était déjà annoncé dans ma *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 155; 1860.

([3]) Ce Recueil, 3e série, t. LVI, p. 79; 1859. *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 147; 1860.

([4]) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 153; 1860.

particulière. Certaines essences naturelles, en effet, telles que l'essence de citron, appartiennent nettement au type du terpilène et elles engendrent immédiatement le dichlorhydrate. Au contraire, l'essence de térébenthine et ses congénères fournissent à volonté, et suivant les conditions spéciales du traitement, soit le monochlorhydrate, soit le dichlorhydrate ([1]).

Le térébenthène peut d'ailleurs, par des traitements convenables, être transformé en isomères d'un type tout à fait déterminé: soit monovalent, comme le camphène, soit bivalent, comme l'isotérébenthène.

D'après ces faits, il semble que le type moléculaire de ce carbure naturel ne soit pas encore fixé dans son état actuel, mais qu'il le devienne seulement par l'acte même de la combinaison, alors que se forme soit le monochlorhydrate, soit le dichlorhydrate. Les formules dites atomiques actuelles, fondées sur des représentations purement statiques, soit dans le plan, soit dans l'espace, sont impuissantes à exprimer une semblable constitution, facile cependant à concevoir *a priori*, et qui pourrait répondre à un certain état de mobilité relative des atomes ou molécules élémentaires; ces molécules n'étant pas assujetties à des liaisons constantes, comme dans les types à constitution définie. Une telle mobilité implique une réserve exceptionnelle d'énergie actuelle ou de force vive.

Nous avons cru intéressant de soumettre ces vues au contrôle des méthodes thermochimiques, plus propres qu'aucune autre à manifester et à mesurer les travaux moléculaires et les variations d'énergie des systèmes. Nous avons trouvé, en effet, que l'essence de térébenthine renferme notablement plus d'énergie que ses isomères à type déterminé, tant du type monovalent que du type divalent,

---

([1]) Ce Recueil, 3e série, t. XXXVII, p. 223. — *Leçons sur l'isomérie, professées devant la Société chimique de Paris en* 1863

lesquels diffèrent, au contraire, peu sous ce rapport. Les deux isomères à type fixe suivent, à cet égard, la relation ordinaire des isomères de même fonction ; tandis que leur générateur commun, à type non fixé, s'en écarte d'une façon considérable. Ce n'est pas tout : la formation des deux chlorhydrates, à partir des types fixés, se fait avec des dégagements de chaleur proportionnels ; tandis que la transformation du térébenthène en chlorhydrate répond à une perte d'énergie bien plus forte, parce qu'elle représente une dose supplémentaire, répondant précisément au changement du carbure initial, à constitution mobile, en types nouveaux, à constitution désormais invariable. La comparaison des données thermiques observées dans la combinaison confirme donc les données qui résultent de l'étude des carbures libres.

Voici les faits sur lesquels repose la théorie précédente, théorie dont le principe a été signalé par l'un de nous il y a trente ans et plus [1].

I. — Térébenthène : $C^{10}H^{16} = 136^{gr}$.

On a préparé par rectification méthodique du térébenthène aussi pur que possible ; puis on en a mesuré la chaleur de combustion dans la bombe calorimétrique.

L'expérience s'exécutant par une méthode bien connue et ne donnant lieu à aucune complication, on se bornera à en reproduire ici les données fondamentales. On a opéré dans une capsule de platine, recouverte de toutes parts d'une enveloppe de collodion, le carbure étant introduit dans la capsule et recouvert à distance par la pellicule du collodion, qui l'enveloppe sans en être mouillée.

I.	Poids du térébenthène	$0^{gr},6652$
	Poids du coton-poudre.........	$0^{gr},0134$

[1] *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 725 et suivantes ; 1860. *Leçons sur l'isomérie, professées devant la Société chimique de Paris en* 1863.

M	2399,6
Δt	3°,060
Chaleur dégagée brute	$7342^{cal},8$
Pour le carbure seul	$7274^{cal},4$
Soit pour 1^{gr} de térébenthène	$10936^{cal},0$
II. Poids du térébenthène	$0^{gr},6713$
Poids du coton-poudre	$0^{gr},0189$
M	2399,6
Δt	3°,100
Chaleur dégagée brute	$7438^{cal},7$
Pour le carbure seul	$7354^{cal},3$
Soit pour 1^{gr} de térébenthène	$10955^{cal},4$

D'où résulte :

Moyenne.................... $10945^{cal},7$

On en conclut pour 1 molécule = 136^{gr}.

Chaleur de combustion :

$C^{10}H^{16}$ liq. + 28 O + 10 CO^2 + 8 H^2O..... $\left\{ \begin{array}{l} +1488^{Cal},6 \text{ à v. c.} \\ +1490^{Cal},8 \text{ à p. c.} \end{array} \right.$

Chaleur de formation :

C^{10}(diamant) + H^{16} = $C^{10}H^{16}$ liquide.. $+4^{Cal},2$; gaz $-5^{Cal},2$.

II. — CITRÈNE : $C^{10}H^{16} = 136^{gr}$.

Récemment purifié par M. Bouchardat à notre intention.

Voici les données fondamentales :

I. Poids du citrène	$0^{gr},6557$
Poids du coton-poudre	$0^{gr},0182$
M	2399,6
Δt	2°,987
Chaleur dégagée brute	$7167^{cal},6$
Pour le carbure seul	$7086^{cal},5$
C'est-à-dire pour 1^{gr} de citrène	$10807^{cal},6$
II. Poids du citrène	$0^{gr},5980$
Poids du coton-poudre	$0^{gr},0239$
M	2399,6

Chaleur dégagée brute.........	$6567^{cal},7$
Pour le carbure seul..........	$6474^{cal},6$
C'est-à-dire pour 1^{gr} de citrène..	$10827^{cal},0$

D'où résulte :

Moyenne.........................	$10817^{cal},3$

On en conclut pour 1 molécule = 136^{gr}.

Chaleur de combustion :

$$C^{10}H^{16}\text{liq.} + 28\,O = 10\,CO^2 + 8\,H^2O \ldots\ldots \left\{ \begin{array}{l} +1471^{Cal},1 \text{ à v. c.;} \\ +1473^{Cal},3 \text{ à p. c.} \end{array} \right.$$

Chaleur de formation :

$$C^{10}(\text{diamant}) + H^{16} = C^{10}H^{16}\text{ liquide.} \quad +21^{Cal},7;\ \text{gaz } +12^{Cal},2$$

La chaleur de combustion du citrène est sensiblement la somme de celle du cymène, déterminée par M. Stohmann ($+1401^{Cal},6$), et de celle de l'hydrogène (+ 69) : d'où il résulte que l'union du cymène avec l'hydrogène, pour former le citrène, ne dégagerait pas de chaleur sensible. Cette réaction est donc très différente de la formation de l'hydrure d'éthylène (et hydrures analogues) au moyen de l'éthylène et de l'hydrogène, laquelle constitue une véritable combinaison exothermique et réalisable par synthèse directe, d'après les expériences de l'un de nous [1].

Ainsi le citrène et ses isomères ne sont pas, en réalité, les hydrures des cymènes, et ils n'appartiennent pas à la série aromatique, dont on leur attribue souvent, mais à tort, les formules développées. Mais ils se transforment, dans cette série, comme les corps de la série grasse en général ; et cela d'autant plus aisément que le changement répond à un phénomène thermique à peu près nul dans le cas présent, et que cette décomposition donne même lieu à un dégagement $+18^{Cal}$, dans le cas du térébenthène, ainsi qu'il va être dit.

---

(1) Ce Recueil, 4e série, t. IX, p. 431; 1866, et 5e série, t. XXX, p. 539; 1883. La chaleur dégagée est considérable et voisine de $+39^{Cal}$, d'après les déterminations les meilleures.

III. — Camphène.

Rappelons ici les mesures de MM. Berthelot et Vieille [1] sur ce carbure d'hydrogène cristallisé.

Chaleur de combustion :

$$+1466^{Cal},9 \text{ à v. c.}; \quad +1467^{Cal}.8 \text{ à p. c.}$$

Chaleur de formation :

$$C^{10} \text{(diamant)} + H^{16} = C^{10}H^{16} \text{ cristallisé.... } +27^{Cal},2$$

Dans l'état liquide, ce chiffre serait diminué de la chaleur de fusion, laquelle s'élève probablement, d'après les analogies, à 3 à 4^{Cal}; ce qui le ramènerait vers 23 à 24^{Cal}.

Il résulte de ces données que le citrène et le camphène, dans l'état liquide, ont des chaleurs de formation depuis les éléments voisins de $+22^{Cal}$ et peu différentes l'une de l'autre; comme il arrive en général pour les isomères de constitution voisine. Tandis que le térébenthène est formé à l'état liquide avec un dégagement de $+4^{Cal},2$; au lieu de $+22^{Cal}$ à 24^{Cal}.

Sa transformation dans le type du citrène dégage $+17^{Cal},5$, et dans le type du camphène, supposé liquide, à peu près le même chiffre. Cette perte d'énergie est très considérable; car elle surpasse celle qui répond à la réunion de 2 molécules en une seule par polymérisation, dans le cas de l'amylène, par exemple, changé en diamylène ($+11^{Cal},8$ état liquide).

Un si grand dégagement de chaleur ne répond cependant ni à une polymérisation, ni à un changement de fonction chimique, mais à un accroissement de stabilité du système: le poids moléculaire demeure identique, tandis que les liaisons des parties deviennent plus étroites et mieux déterminées. Bref, cette chaleur représente surtout une réserve d'énergie, accumulée dans le térébenthène et qui se

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. X, p. 454; 1887.

dissipe, au moment où il passe soit à l'état de citrène, soit à l'état de camphène.

Nous allons manifester cette dissipation d'énergie d'une façon plus décisive encore, en étudiant les chlorhydrates, dont la formation la détermine.

IV. — CHLORHYDRATE DE CAMPHÈNE : $C^{10}H^{16}.HCl$: $172^{gr},5$.

Ce chlorhydrate a été préparé au moyen du camphène cristallisé, par M. Bouchardat, à notre intention. Il a été brûlé dans la bombe avec les précautions que nous avons décrites pour les composés chlorés (p. 509).

La combustion a lieu directement, sans qu'il soit besoin de recourir au camphre pour la déterminer : circonstance qui augmente la précision des expériences. Nous allons en donner le détail, pour compléter ce qui concerne les composés chlorés.

Chaleur de combustion :

Première combustion.

Poids de matière............... $0^{gr},7401$

$As^2O^3 = 25^{cc}$.

Période initiale.

min	$14^{\circ},495$
1	496
2	498
3	500

Combustion.

min 4	$16^{\circ},500$
5	17,040
6	072
7	070
8	062
9	055
10	045

Période finale.

min	°
11	17,032
12	020
13	008
14	16,996

		°
	$\Delta_1\theta$	2,545
Correction :	$\Delta_2\theta$	0,075
	$\Delta\theta$	2°,620
	M	2424,6
Chaleur totale dégagée		6209^cal^,4

Données auxiliaires :

	cal
Fer	22,4
Az^2O^5 formé ($0^{gr},0278$)	17,4
As^2O^3 oxydé ($0^{gr},048$)	19,2
	$49^{cal},0$

On a donc pour la réaction proprement dite... $6160^{cal},4$
Soit par gramme de matière... $8477^{cal},0$

Seconde combustion.

Poids de matière... $0^{gr},7250$

$As^2O^3 = 25^{cc}$.

Période initiale.

min	°
	14,805
1	807
2	808
3	809
4	810

Combustion.

min	°
5	16,800
6	17,286
7	315
8	319
9	312
10	307

Période finale.

min	°
11	17,295
12	283
13	272
14	250
15	»
16	235

	$\Delta_1\theta$	2°,497
Correction :	$\Delta_2\theta$	0,064
	$\Delta\theta$	2,561
	M	2424,6
Chaleur dégagée		6352^{cal},2

Données auxiliaires :

	cal
Fer	22,4
Az^2O^5 formé (0^{gr},0269)	7,1
As^2O^3 oxydé (0^{gr},046)	18,4
	47^{cal},9

On a pour la réaction proprement dite	6304^{cal},5
Soit par gramme	8518^{cal},5

En résumé :

	cal
Première expérience	8497,0
Seconde expérience	8518,5
Moyenne pour 1^{gr}	8507^{cal},7

ce qui fait, par molécule, = 172^{gr},5.

$C^{10}H^{16}.HCl + 28O = 10CO^2 + 8H^2O + HCl$ étendu : + 1467^{Cal},6 à v. c. ; + 1469^{Cal},8 à p. e.

Formation par les éléments :

C^{10} (diamant) + H^{17} + Cl = $C^{10}H^{17}Cl$ cristallisé. + 64^{Cal},5
C^{10} (diamant) + H^{16} + HCl gaz = $C^{10}H^{17}Cl$ cristallisé. + 42^{Cal},5

Formation par le camphène cristallisé :

$C^{10}H^{16}$ crist. + HCl gaz = $C^{10}H^{16}.HCl$ cristallisé..... + 15^{Cal},3

Si le camphène était liquéfié, cette valeur serait portée vers 19^{Cal}.

Cette valeur est analogue à celle qui caractérise la formation du chlorhydrate d'amylène :

C^5H^{10} liquide + HCl gaz = $C^5H^{10}.HCl$ liquide.... + $17^{Cal},6$

V. — Dichlorhydrate de terpilène : $C^{10}H^{16}.2HCl = 209^{gr}$.

Ce dichlorhydrate a été préparé avec le citrène ; il est, comme on sait, privé du pouvoir rotatoire.

Chaleur de combustion :

Première expérience.

Poids de matière................ $0^{gr},7983$

$Az^2O^3 = 39^{cc},5$.

Période initiale.

min	°
	10,555
1	556
2	555
3	555

Combustion.

min	°
4	12,400
5	790
6	819
7	828
8	830
9	828
10	823
11	818
12	810
13	806
14	797
15	793

Période finale.

min	°
16	12,786
17	778
18	771
19	764
20	757
21	750

	$\Delta_1\theta$	$2^{\circ},238$
Correction :	$\Delta_2\theta$	$0,082$
	$\Delta\theta$	$2^{\circ},320$
	M	$2439,1$
Chaleur dégagée		$5658^{cal},7$

Données auxiliaires :

Fer	$22^{cal},4$
Az^2O^5 formé ($0^{gr},030$)	$8,1$
As^2O^3 oxydé ($0^{gr},111$)	$43,8$
	$74^{cal},3$

On a pour la réaction proprement dite... $5584^{cal},4$

Soit par gramme de matière .... $6996^{cal},0$

Seconde expérience.

Poids de matière .... $0^{gr},8550$

$Az^2O^3 = 25^{cc}$.

Période initiale.

min	
0	$10^{\circ},915$
1	918
2	920
3	922
4	924
5	926
6	927

Combustion.

min	
7	$12^{\circ},850$
8	13,340
9	376
10	385
11	385
12	387
13	376
14	370
16	364
16	357

Période finale.

min	°
17	13,350
18	342
19	336
20	325
21	316

	$\Delta_1 \theta$	2°,430
Correction :	$\Delta_2 \theta$	0,078
	$\Delta\theta$	2°,508
	M	2424,6
Chaleur totale dégagée		$6080^{cal},9$

Données auxiliaires :

	cal
Fer	22,4
As^2O^3 oxydé ($0^{gr},103$)	40,8
Az^2O^5 formé ($0^{gr},034$)	9,0
	$72^{cal},2$

On a pour la réaction proprement dite... $6008^{cal},7$
Soit par gramme de matière............ $7027^{cal},6$

En résumé :

Première expérience	6996,0
Seconde expérience	7017,6
Moyenne pour 1 gramme	$7011^{cal},8$

Soit par molécule = 209^{gr}.

Chaleur de combustion :

$C^{10}H^{16}.2HCl + 28O = 10CO^2 + 8H^2O$ + 2HCl étendu ... $\begin{cases} +1465^{Cal},5 \text{ à v. c.;} \\ +1467^{Cal},7 \text{ à p. c.} \end{cases}$

Formation par les éléments :

C^{10}(diamant) + H^{18} + Cl^2 = $C^{10}H^{18}Cl^2$ cristal. + $105^{Cal},9$
C^{10}(diamant) + H^{16} + 2HCl gaz = $C^{10}H^{18}Cl^2$ cristal. + $61^{Cal},9$

Formation avec le citrène liquide :

$C^{10}H^{16}$ liquide + 2HCl gaz = $C^{10}H^{16}.2HCl$ cristal... + $40^{Cal},2$

La moitié de ce chiffre, soit $+20^{Cal},1$, répond à la fixation d'un équivalent d'acide chlorhydrique : cette valeur est voisine de la chaleur de formation du monochlorhydrate de camphène, laquelle est environ 19^{Cal} pour le carbure liquéfié. Ainsi la chaleur dégagée avec les déux carbures monovalent et bivalent est à peu près proportionnelle à l'acide chlorhydrique fixé, comme il arrive en général pour les réactions comparables.

VI. — Chlorhydrate de térébenthène cristallisé
$C^{10}H^{16}.HCl = 172^{gr},5$.

Ce chlorhydrate avait été préparé autrefois par l'action directe du gaz chlorhydrique sur le térébenthène : il est resté incolore et remarquablement pur. Sa combustion s'opère directement, comme celle des chlorhydrates précédents.

Première expérience.

Poids de matière............... $0^{gr},6658$

$As^2O^3 = 20^{cc}$.

Période initiale.	
min	°
	7,310
1	311
2	312
3	314
4	315
Combustion.	
min	°
5	9,100
6	595
7	639
8	645
9	643
10	640
11	634
Période finale.	
min	°
12	9,627
13	621

min	°
14	9,614
15	606
16	598

	$\Delta_1 \theta$	2°,319
Correction :	$\Delta_2 \theta$	0,038
	$\Delta\theta$	2°,357
	M	2419,5

Chaleur dégagée 5702cal,8

Données auxiliaires :

	cal
Fer	22,4
Az^2O^5 formé	8,5
As^2O^3 oxydé	6,5
	37cal,4

D'où, pour la réaction proprement dite 5665cal,4
Par gramme de matière 8509cal,1

Deuxième expérience.

Poids de matière 0gr,7101

$As^2O^3 = 15^{cc}$.

Période initiale.

min	°
	8,216
1	217
2	220
3	222
4	225

Combustion.

min	°
5	9,900
6	10,655
7	708
8	711
9	707
10	701
11	695

Période finale.

12	688
13	682

min	o
14	10,675
15	666

$\Delta_1\theta$	2°,470
Correction : $\Delta_2\theta$	0,043
$\Delta\theta$	2°,513
M	2414,5
Chaleur dégagée	6067cal,7

Données auxiliaires :

Fer	22cal,4
Az^2O^5 formé	9,1
As^2O^3 oxydé	5,6
	37cal,1

D'où, pour la réaction proprement dite	6030cal,6
Par gramme de matière	8494cal,0

Troisième expérience.

Poids de matière 0gr,6480

$As^2O^3 = 15^{cc}$.

Période initiale.

min	o
	8,534
1	535
2	»
3	537
4	538

Combustion.

min	o
5	10,200
6	750
7	800
8	810
9	803

Période finale.

10	795
11	788
12	780
13	772

	$\Delta_1\theta$	2°,265
Corrections :	$\Delta^2\theta$	0,033
	$\Delta\theta$	2°,298
	M	2414,5
Chaleur dégagée		5548cal,5

Données auxiliaires :

	cal
Fer	22,4
Az^2O^5	8,3
As^2O^3	6
	36cal,7

D'où pour la réaction proprement dite...... 5511cal,8
Soit, par gramme de matière................ 8505cal,8

Quatrième expérience.

Poids de matière.............. 0gr,6559

$As^2O^3 = 10^{cc}$.

Période initiale.

min	°
	9,210
1	210
2	209
3	209
4	208

Combustion.

min	°
5	11,000
6	470
7	503
8	504
9	495

Période finale.

10	485
11	475
12	465

	$\Delta_1\theta$	2°,287
Corrections :	$\Delta^2\theta$	0,043
	$\Delta\theta$	2°,330
	M.... $2399,5 + 10 =$	2409,5
Chaleur dégagée		5616cal,5

Données auxiliaires :

Fer	$22^{cal},4$
Az^2O^5 formé	8,4
As^2O^3 oxydé	6
	$36^{cal},8$

D'où, pour la réaction proprement dite...... $5579^{cal},7$
Soit, par gramme de matière................ $8506^{cal},9$

Résumé des diverses expériences.

	Par gramme.
	cal
1re	8509,1
2e	8494,0
3e	8505,8
4e	8506,9
Moyenne	$8504^{cal},9$

D'où l'on déduit, pour une molécule : $= 172^{gr},5$.

Chaleur de combustion :

$C^{10}H^{16}.HCl + 28O = 10CO^2 + 8H^2O + HCl$ étendu.. $+ 1467^{Cal},0$ à v. c. ; $+ 1469^{Cal},2$ à p. c.

Formation par les éléments :

C^{10} (diamant) $+ H^{17} + Cl = C^{10}H^{17}Cl$ cristallisé.... $+ 65^{Cal},1$
C^{10} (diamant) $+ H^{16} + HCl = C^{10}H^{17}Cl$ cristallisé.... $+ 43^{Cal},1$

C'est sensiblement la même chaleur de formation que celle du chlorhydrate de camphène, isomère de même type (p. 547).

Formation par le térébenthène liquide :

$C^{10}H^{16}$ liq. $+ HCl$ gaz $= C^{10}H^{16}.HCl$ cristallisé.. $+ 38^{Cal},9$

La chaleur dégagée ici est presque double de la chaleur de formation du même type de chlorhydrate, à partir du camphène : soit $+ 19^{Cal}$ environ pour le carbure liquéfié.

Mais, dans le cas du térébenthène, elle se compose de deux parties :

L'une répond au changement de type qui amène le térébenthène à la constitution du camphène, soit $+18^{Cal},6$ d'après la chaleur de combustion;

L'autre répond à la formation même du chlorhydrate, soit

$$+38^{Cal},9 - 18^{Cal},6 = +20^{Cal},3.$$

La concordance approchée de cette dernière valeur avec la chaleur de combinaison du camphène et du gaz chlorhydrique, mesurée plus haut (p. 547), vérifie notre hypothèse.

Nous avons cru utile de pousser plus loin cette discussion, en étudiant la réaction du gaz chlorhydrique sur le citrène et sur le térébenthène.

L'étude thermique de cette réaction est plus difficile et plus compliquée que celle des chaleurs de combustion des chlorhydrates tout formés. En effet, la combinaison du gaz chlorhydrique avec les carbures liquides, tels que le citrène et le térébenthène, n'est pas instantanée. Rapide au début, elle se ralentit de plus en plus, de façon à rendre difficile l'observation calorimétrique de sa terminaison. En outre, les chlorhydrates formés ne sont pas uniques, comme avec le camphène; mais il se forme plusieurs isomères simultanément, dont certains liquides; de telle sorte que l'apparition des chlorhydrates cristallisés a lieu seulement vers la fin des opérations et demeure toujours partielle.

Ces faits ont été étudiés par l'un de nous, il y a près de quarante ans [1]; ils ont donné lieu à des observations curieuses sur le changement des types moléculaires de combinaison, et particulièrement à la découverte de la formation directe du dichlorhydrate avec le térébenthène [2].

---

(1) *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XXVIII, p. 450, et t. XXIX, p. 28 (1855). Voir *Leçons sur l'isomérie, professées devant la Société chimique de Paris en* 1863.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 223 (1853).

Malgré ces complications, l'étude thermique de la saturation progressive du citrène et du térébenthène par le gaz chlorhydrique n'en offre pas moins un grand intérêt pour la discussion des phénomènes généraux de la combinaison chimique.

VII. — Saturation du citrène par le gaz chlorhydrique.

Cette saturation est lente; la combinaison, d'abord rapide, exigeant, pour être poursuivie, un temps de plus en plus considérable; de telle façon que, vers la fin, la chaleur observée résulte à la fois d'une simple dissolution gazeuse et d'une combinaison proprement dite, surtout lorsqu'on dépasse 1 équivalent d'acide chlorhydrique.

A la fin de chaque période de mesures calorimétriques, on a pris soin de déterminer, par pesée, la quantité d'acide chlorhydrique absorbée.

En raison de la durée des expériences, elles comportent des corrections notables, lesquelles se font par la méthode absolue décrite par l'un de nous (*Essai de Mécanique Chimique*, t. I, p. 208). A cet effet, aussitôt après l'expérience, on réalise un système identique, avec un calorimètre où ne se produit aucune réaction chimique, mais qui présente, vis-à-vis du milieu ambiant, un excès de température d'abord égal au maximum de l'expérience précédente; puis, dans des périodes consécutives, un ou deux autres excès intermédiaires, convenablement distancés. On détermine ainsi la courbe empirique du refroidissement, applicable aux conditions mêmes de l'expérience.

Le détail des données numériques a paru inutile à reproduire, parce que le calcul n'en offre aucune difficulté. On en signalera seulement les données fondamentales.

Les expériences ont été faites vers 11° à 12°.

Première expérience (saturation successive).

On a opéré sur $15^{gr},3026$ de citrène, renfermé dans une petite fiole immergée au sein du calorimètre, au centre de laquelle on dirigeait un courant régulier de gaz chlorhydrique. On rapportera les résultats à une molécule de citrène et à l'équivalent de l'acide chlorhydrique.

Chaleur rapportée à 1 équiv. H Cl fixé.

Première action (48 minutes). $C^{10}H^{16}$ + 0,489 H Cl fixé : $+19^{Cal},8$
$\Delta t = 2°,336$. Correction = $0°,247$ (1).

Suit un intervalle de 40 minutes, pendant lequel ont lieu les pesées et divers détails d'expérience. Ensuite la fiole a été ramenée avec soin à la température ambiante, avant de poursuivre l'action du gaz chlorhydrique dans le calorimètre.

Deuxième action (43^{min}). De nouveau + 0,379 H Cl fixé : $+18^{Cal},2$
$\Delta t = 1°,656$. Correction = $0°,086$.

Suit un intervalle de 3^h pour les pesées, etc.

Troisième action (48^{min}). De nouveau + 0,129 H Cl fixé : $+15^{Cal},9$
$\Delta t = 0°,492$. Correction = $0°,058$.

Total ..... + 0,997 H Cl $+18^{Cal},7$

Suit un intervalle de 3 jours.

Puis on a reproduit le courant gazeux.

Quatrième action (31^{min}). De nouveau + 0,143 H Cl fixé : $+11^{Cal},2$
$\Delta t = 0°,382$. Correction = $0°,090$.

---

(1) Le calcul calorimétrique a été fait en admettant pour la chaleur spécifique du liquide la somme de celles du citrène et du gaz chlorhydrique. La portion à laquelle s'applique cette correction n'est qu'une petite fraction du système total, dont la partie principale est constituée par l'eau du calorimètre, soit 400^{cc}.

On voit que la combinaison se ralentit et qu'au delà de 1 équivalent elle devient trop lente pour permettre d'en discerner complètement les effets, attendu qu'ils semblent tendre à se confondre avec ceux de la dissolution proprement dite.

Deuxième expérience (saturation immédiate).

Dans une autre expérience, on a poussé la saturation immédiate jusqu'au point où l'absorption est devenue trop lente, pour permettre des mesures calorimétriques exactes.

On a opéré cette fois sur $14^{gr},4409$ de citrène.

	Pour HCl = 36^{gr} fixé.
Durée 72^{min}. $C^{10}H^{16}$...... $+0,849$ HCl fixé :	$+18^{Cal},8$

$\Delta t = 4°,057$. Correction $= 0°,488$.

Ce résultat, concordant avec celui de l'expérience précédente pour la même période, montre que, jusque vers le premier équivalent de HCl, la combinaison est à peu près immédiate; aucun dégagement de chaleur sensible n'ayant eu lieu pendant les quelques heures de conservation du premier système, au moins jusqu'à ce terme.

Tout demeure ainsi liquide et ce n'est que par un courant très prolongé que l'on parvient au dichlorhydrate.

Pour pouvoir comparer la chaleur de formation de ce dernier avec celle du monochlorhydrate de citrène, nous avons mesuré la *chaleur de dissolution du dichlorhydrate cristallisé dans le citrène.*

On a dissous d'abord 5^{gr} de dichlorhydrate dans 56^{gr} de citrène, à $12°,5$, ce qui a absorbé : pour une molécule, $C^{10}H^{16}.2HCl$: $-4^{Cal},7$.

Puis dans cette liqueur, on a dissous encore 10^{gr} de dichlorhydrate; d'où, toujours pour une molécule : $-4^{Cal},6$.

On voit que la chaleur de dissolution du chlorhydrate de citrène dans son carbure est très notable, mais qu'elle varie peu avec la dilution.

Si l'on observe que, d'après nos déterminations par combustion,

$$C^{10}H^{16} \text{ liq.} + 2HCl \text{ gaz} = C^{10}H^{16}.2HCl \text{ cristallisé} \ldots \quad +4^{Cal},2$$

on voit que la formation du dichlorhydrate dissous dans le citrène dégagerait

$$+40^{Cal},2 - 4,6 = +35^{Cal},6.$$

L'union du deuxième équivalent de HCl avec le monochlorhydrate de citrène qui serait formé d'abord, d'après les expériences précédentes, dans l'état liquide, ou plus exactement dissous, dégage donc, en définitive,

$$+35^{Cal},6 - 18,7 = +16^{Cal},9,$$

c'est-à-dire un chiffre voisin du premier, mais un peu plus faible. Dans l'état cristallisé, on a obtenu, d'après la chaleur de combustion, $+21^{Cal},5$; chiffre un peu supérieur, ce qui est attribuable en raison du changement d'état, c'est-à-dire à la séparation du corps cristallisé.

Ces valeurs concordent donc suffisamment avec celles qui sont déduites des chaleurs de combustion, malgré la grande diversité des méthodes.

VIII. — Saturation du térébenthène par le gaz chlorhydrique.

On a opéré comme avec le citrène.

Première expérience (saturation successive).

On a employé $81^{gr},4240$ de térébenthène. On a ramené tout par le calcul au poids moléculaire du carbure.

		Pour $HCl = 36^{gr},5$ fixé.
Première action (37 minutes). $C^{10}H^{16}$..	$+0,15\,HCl$:	$+19^{Cal},7$
$\Delta t = 2°,323$. Correction $= 0°,103$. Suit un intervalle de $2^h 30^m$, pendant lequel on a fait les pesées, puis ramené la fiole à la température ambiante par des affusions extérieures d'eau froide.		
Deuxième action (35^{min}), on ajoute....	$+0,23\,HCl$:	$+18^{Cal},0$
$\Delta t = 3°,266$. Correction $= 0°,278$. Suit un intervalle de 21^h pour les pesées, etc.		
Troisième action (51^{min}), on ajoute....	$+0,29\,HCl$:	$+23^{Cal},2$
$\Delta t = 5°,344$. Correction $= 0°,382$. Tout demeure dissous. Suit un intervalle de 4^h pour les pesées, etc.		
Quatrième action (53^{min}), on ajoute...	$+0,21\,HCl$:	$+36^{Cal},7$
$\Delta t = 6°,004$. Correction $= 0°,381$. La liqueur est prise en masse : l'absorption du gaz est devenue extrêmement lente.		
Total......	$+0,88\,HCl$:	$+24^{Cal},3$

Dans l'état final ainsi réalisé, on obtient à la fois un chlorhydrate cristallisé et un chlorhydrate liquide, en proportions comparables. Le chiffre $+24^{Cal},3$, pour $HCl = 36^{gr},5$ fixé, répond à ces deux composés à la fois.

Deuxième expérience (saturation immédiate).

On a opéré sur $17^{gr},6369$ de térébenthène.

Première action (37 minutes). $C^{10}H^{16}$.	$+0,68\,HCl$:	$+23^{Cal},7$
$\Delta t = 4°,475$. Correction $= 0°,390$. Suit un intervalle de 20^{min}, temps nécessaire pour faire les pesées, etc. On ramène ensuite le liquide à la température ambiante.		
Deuxième action (48^{min}), on ajoute....	$+0,24\,HCl$:	$+41^{Cal},2$
$\Delta t = 2°,747$. Correction $= 0°,193$. La matière est prise en masse et l'absorption du gaz a cessé à peu près complètement.		
Total........	$+0,92\,HCl$:	$+28^{Cal},3$

Si le dernier chiffre $+28^{Cal},3$ (pour $HCl = 36^{gr},5$ fixé) est supérieur à $+24^{Cal},3$, obtenu dans la première expérience, l'écart est dû probablement à la chaleur perdue par le calorimètre dans le premier cas; chaleur qui a continué à se dégager durant les intervalles de vingt-cinq heures qui ont séparé les saturations successives de la première expérience.

Pour compléter ces comparaisons, nous avons mesuré la chaleur de dissolution du monochlorhydrate de térébenthène cristallisé dans le térébenthène. Nous avons trouvé :

$56^{gr},8$ dans 150^{gr} de carbure, vers $12°$: pour 1 molécule $C^{10}H^{16}.HCl$	$-0^{Cal},7$
15^{gr} dans 130^{gr} de carbure; pour une molécule..	$-0^{Cal},8$

La variation avec la dilution est minime. En tous cas, cette chaleur de dissolution est faible et elle montre que le grand dégagement de chaleur qui a lieu au moment de la cristallisation ne résulte pas essentiellement de celle-ci; même en tenant compte de ce fait qu'elle pourrait s'étendre non seulement au chlorhydrate formé actuellement, mais en outre à une portion du chlorhydrate formé pendant les saturations précédentes. En raison de la grandeur de la chaleur dégagée, on est forcé de faire intervenir aussi un changement d'état moléculaire particulier, pour expliquer l'excès de

$$+28^{Cal},3 - 19^{Cal} = +9^{Cal},3$$

sur la formation du chlorhydrate de camphène, mesurée d'autre part au moyen du camphène préexistant (liquéfié).

Cet excès résulte précisément de la transformation du térébenthène en camphène. Si elle était totale, l'excès pourrait monter jusqu'à $+18^{Cal}$ (p. 556); mais une partie seulement du térébenthène se change en chlorhydrate de camphène : le surplus formant des chlorhydrates isomériques, d'un type différent.

Le moment où la production du chlorhydrate de camphène commence à se développer est d'ailleurs manifesté

très nettement dans les expériences ci-dessus : il répond au dernier quart de la combinaison, et à un dégagement de $+36^{Cal},7$ dans la première série; de $+41^{Cal},2$ dans la seconde, pour chaque équivalent d'hydracide fixé. La proportion transformée s'accroît d'ailleurs avec le temps; mais son accroissement tombe alors en dehors des mesures calorimétriques. Quoi qu'il en soit, ces chiffres sont voisins des $+38^{Cal},9$ obtenues (p. 555) par l'étude de la chaleur de combustion du chlorhydrate déjà formé.

L'ensemble de ces observations jette un jour nouveau sur la combinaison chimique, et sur cette vérité fondamentale, que la valence ou atomicité ne préexiste pas d'une façon absolue dans les éléments ou composants d'une combinaison; mais la valence se manifeste surtout dans la combinaison accomplie et dans le type déterminé qu'elle réalise.

SUR QUELQUES DONNÉES CALORIMÉTRIQUES;

Par M. BERTHELOT.

I. — *Sur l'acide aspartique et sa fonction mixte.*

L'acide aspartique est le dérivé alcalin de l'acide malique, acide à fonction mixte, deux fois acide et une fois alcool

$$C^4H^6O^5 = C^4H^4(H^2O)(O^2)^2.$$

La fonction alcoolique déterminant la formation d'un alcali, en raison de la substitution des éléments de l'eau H^2O, par ceux de l'ammoniaque, AzH^3,

$$C^4H^4(AzH^3)(O^2)^2;$$

ou, ce qui revient au même, de l'hydroxyle par l'amide, HO par AzH^2, le corps résultant doit être à la fois un acide bibasique et un alcali.

Observons qu'il existe un corps isomère, l'acide malamique, véritable amide, dérivé du bimalate d'ammoniaque par perte d'eau, mais qui se distingue parce qu'il doit jouer

le rôle d'un acide monobasique, joint à celui d'un alcool.

L'acide malamique, porté à l'ébullition avec une base forte, telle que la potasse, dégagera rapidement tout son azote, sous forme d'ammoniaque; tandis que l'acide aspartique ne se dédouble pas de la même manière, à 100° du moins.

Telles sont les prévisions de la théorie, prévisions vérifiées d'ailleurs par l'expérience ([1]). Mais on peut se demander si, l'acide aspartique réunissant en théorie la double fonction d'acide bibasique et d'alcali, ces deux fonctions ne seront pas influencées l'une par l'autre dans l'intérieur même de la molécule. En d'autres termes, avons-nous affaire à un acide bibasique véritable, comparable de tous points à l'acide succinique par son aptitude à saturer les bases?

Les expériences faites par mon fils Daniel sur la conductibilité électrique des dissolutions de l'acide aspartique et de ses sels ([2]) tendent en effet à établir que ce n'est pas un acide bibasique véritable; bien qu'il manifeste réellement deux basicités successives, même dans des solutions très étendues. Mais le caractère en est différent et assez analogue à celui des sels formés par les acides-phénols, ou bien encore à celui des phosphates polybasiques. Il m'a paru intéressant de contrôler ce résultat par des mesures calorimétriques.

J'ai dissous $1^{gr},33$ d'acide aspartique pur ([3]) dans 500^{cc} d'eau, à 16°, ce qui a absorbé

$C^4H^7AzO^4$ (133^{gr}) + 50^{lit} (eau)............ $-7^{Cal},25$

([1]) Voir ce Recueil, 6e série, t. XI, p. 328.

([2]) Ce Recueil, 6e série, t. XXIII, p. 102, 112.

([3]) Pour purifier l'acide du commerce, il faut le dissoudre et le faire bouillir pendant quelques minutes dans la potasse; ce qui détruit les petites quantités d'asparagine qui y subsistaient encore. On reprécipite par l'acide chlorhydrique, après refroidissement. On recueille l'acide aspartique, très peu soluble à froid; on le lave avec de petites quantités d'eau froide et on le fait cristalliser dans l'eau bouillante.

J'ai ajouté

NaHO ($1^{éq} = 2^{lit}$), ce qui a dégagé........	$+ 3^{Cal},0$
Un second équivalent, NaHO ($1^{éq} = 2^{lit}$)...	$+ 3^{Cal},5$
Un troisième équivalent..................	Résultat nul

Comme contrôle, j'ai dissous :

$13^{gr},30$ d'acide aspartique cristallisé dans 400^{cc} de soude (1 équivalent $= 4^{lit}$), à $15^{o},4$.

Ce qui a dégagé

$$+ 6^{Cal},06,$$

répondant à 1 molécule dans 4^{lit}.

L'addition de 200^{cc} de soude (1 équivalent $= 2^{lit}$) a dégagé en plus

$$+ 3^{Cal},91.$$

Dès lors, si l'on admet, pour la neutralisation de l'acide aspartique dissous, le chiffre $+ 13^{Cal},0$; on voit que sa dissolution même aurait dû absorber $- 7^{Cal},0$; chiffre concordant avec le précédent, dans les limites d'erreurs et de variations attribuables à des solutions si étendues.

L'action du deuxième équivalent de soude dégage, comme on vient de le dire, en solution concentrée, $+ 3^{Cal},9$;

En solution étendue, $+ 3^{Cal},5$;

La différence étant attribuable à l'inégale dilution.

Il résulte de ces mesures que la seconde basicité de l'acide aspartique n'est pas équivalente à la première, ni, par conséquent, à celle des acides bibasiques à fonction simple. Le même fait existe d'ailleurs pour les acides alcalis monobasiques, tels que l'acide oxyacétamique (glycollamine ou acide amidoacétique), la chaleur de neutralisation de cet acide, d'après M. Louguinine [1] $+ 2^{Cal},9$, est même fort voisine du nombre relatif à la seconde basicité de l'acide aspartique. La complexité de la fonction influe donc sur la nature de la manifestation de la fonction acide

(1) Ce Recueil, 5e série, t. XVII, p. 209.

du composé. Il en est de même dans un grand nombre d'autres circonstances, et on peut même tirer de là de nouvelles caractéristiques des acides, tant organiques que minéraux.

II. — *Sur le chlorure malonique.*

M. V. Auger ayant bien voulu mettre à ma disposition une certaine quantité de chlorure malonique pur, préparé avec grand soin, j'en ai déterminé la chaleur de formation, en dissolvant ce composé dans l'eau et dans la soude étendue. L'opération s'effectue aisément et la décomposition est très rapide, à la suite d'une agitation convenable. J'ai opéré sur des poids voisins de $5^{gr},5$, renfermés dans des ampoules de verre, mis en présence de 400^{cc} d'eau; je suivais ma marche ordinaire, c'est-à-dire que je broyais l'ampoule avec mon écraseur de platine, au fond du calorimètre. J'ai obtenu, à 11°, tout calcul fait :

Action de l'eau.

	Cal.
Première expérience...........	$+44,26$
Deuxième expérience...........	$+44,80$
Moyenne................	$+44^{Cal},5$

Action de la soude.

$C^3H^2O^2Cl^2 + 4\,(NaHO)$ étendue
$= C^3H^2Na^2O^4$ étendu $+ 2NaCl$ ét. $+ 2H^2O$, dégage : $+99^{Cal},7$.

En retranchant de cette dernière valeur la chaleur de neutralisation des acides malonique ($+27^{Cal},1$) et chlorhydrique ($+28^{Cal},4$), à cette température de 11°; il reste $+44^{Cal},2$, valeur concordante avec la précédente : ce qui prouve que la réaction de l'eau sur le chlorure malonique est immédiate.

Le chiffre relatif au chlorure malonique est sensiblement double de celui qui répond à la décomposition du chlorure acétique par l'eau, soit $+23^{Cal},3$ vers 20°, d'après les expériences que j'ai faites avec M. Louguinine [1]. Le

[1] Ce Recueil, 5e série, t. VI, p. 290; 1875.

chlorure butyrique a donné à M. Louguinine : $+21^{Cal},7$ ([1]); tous nombres fort voisins pour la même réaction.

On déduit encore de ces chiffres :

$$C^3H^2Cl^2O^2 \text{ liq.} + 2H^2O \text{ liq} = C^3H^4O^4 \text{ crist.} + 2HCl \text{ gaz} \dots\dots + 14^{Cal},2$$

Les considérations de Mécanique chimique qui découlent de ces nombres sont les mêmes que pour le chlorure acétique (*Ann. de Ch. et de Phys.*, 5e série, t. VI, p. 298); à cela près qu'une molécule malonique se comporte comme deux molécules acétiques juxtaposées, conformément à la théorie générale.

III. — *Sur la formation comparée des tartrates isomères solubles et insolubles.*

Voici quelques expériences nouvelles sur cette question, qui n'est pas sans intérêt pour l'étude de l'isomérie symétrique.

1. Lorsque l'on mélange une solution de tartrate droit (ordinaire) de soude neutre, avec une solution de chlorure de calcium, il ne se forme pas immédiatement de précipité, et cependant il se produit un dégagement de chaleur, qui atteste un certain échange initial des bases dans le milieu liquide. Puis, au bout de quelques minutes, la précipitation se produit, avec un nouveau et plus considérable dégagement de chaleur. On peut rendre immédiate cette précipitation, à l'aide de quelques cristaux de tartrate déjà formés. J'ai insisté ailleurs ([2]) sur la mesure calorimétrique de ces phénomènes. Voici de nouvelles mesures :

$C^4H^4Na^2O^6$ (1 molécule $= 12^{lit}$) $+ CaCl^2$ (1 mol. $= 4^{lit}$), à $10°,4$.

Effet immédiat, sans précipitation............ $+0^{Cal},90$
Précipitation consécutive au bout de quelques minutes, avec formation d'un tartrate de chaux insoluble hydraté, nouvel effet............... $+2^{Cal},68$

([1]) Ce Recueil, 6e série, t. VI, p. 313.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. IV, p. 163.

2. Le tartrate gauche donne lieu exactement aux mêmes effets, avec des dégagements de chaleur qui peuvent être regardés comme identiques : soit, la concentration étant exactement la même, ainsi que la température.

Mélange, sans précipitation....	$+0^{Cal},92$
Précipitation consécutive......	$+2^{Cal},60$

C'est un fait fort intéressant qu'un semblable échange initial des bases avec dégagement de chaleur, dans un milieu liquide et avant toute précipitation : il montre, par un nouvel exemple, l'inexactitude des anciens principes de la thermoneutralité saline et des constantes prétendues ou modules de substitution, d'après lesquels l'échange des acides et des bases dans une liqueur neutre, sans précipitation, ne devrait donner lieu à aucun phénomène thermique.

3. Si l'on mélange d'abord les dissolutions des deux tartrates neutres de soude, droit et gauche, à poids moléculaire égal (1 molécule $= 12^{lit}$ par chaque sel), opération qui ne donne lieu qu'à un effet thermique insensible ; puis qu'on y verse la solution équivalente de chlorure de calcium (1 molécule $= 4^{lit}$), la précipitation du paratartrate commence aussitôt; mais la totalité de la chaleur ne se dégage pas instantanément.

La chaleur observée dans les premiers moments (pour $CaCl^2$) était de $+2^{Cal},20$, et elle s'élevait au bout de quelques minutes à $+6^{Cal},3$; sans qu'il y eût d'ailleurs d'arrêt, soit initial, soit intercurrent, dans le dégagement de chaleur.

Cette lenteur dans le dégagement total indique l'existence de plusieurs réactions successives d'hydratation, ou autre. Peut-être même se forme-t-il d'abord des tartrates simples, qui se combineraient aussitôt. Mais il n'est pas possible de séparer ces divers phénomènes.

4. La chaleur de neutralisation par la soude des quatre acides tartriques isomères (1 mol. $= 8^{lit}$) a été trouvée

sensiblement la même, soit : $+12^{Cal},7$ pour 1 équivalent de soude (1 éq. = 2^{lit}), dans des conditions pareilles de température et de concentration.

5. D'autre part, la solution faite directement avec le sel de soude de l'acide paratartrique (1 mol. = 12^{lit}), puis précipitée par le chlorure de calcium (1 mol. = 4^{lit}), a donné lieu au même résultat total que ci-dessus : $+6^{Cal},2$ [1].

Cette valeur, rapprochée de la précédente, fournit une nouvelle preuve de l'identité des deux solutions, obtenues l'une avec le paratartrate de soude, l'autre avec le mélange des deux sels droit et gauche.

6. L'acide tartrique inactif véritable, c'est-à-dire son sel de soude, a fourni tout d'abord, dans les mêmes conditions de concentration et de température, un tartrate de chaux insoluble, en dégageant seulement : $+3^{Cal},0$.

7. Ces expériences ont été répétées en précipitant les divers tartrates de soude neutres (1 mol. = 12^{lit}) par l'azotate d'argent (1 éq. = 6^{lit}), en proportion équivalente.

Avec les tartrates droit et gauche, la précipitation donne lieu également à des dégagements de chaleur progressifs ; ils indiquent une certaine succession de réactions, entre lesquelles il n'a pas été possible de marquer une ligne de démarcation précise. Soit :

Pour $C^4H^4Ag^2O^6$ droit, de....... $+1^{Cal},1$ à $+4^{Cal},5$ (total).
» gauche, de.... $+1^{Cal},5$ à $+4^{Cal},6$ (total).
Avec le mélange extemporané des deux sels de soude (pour Ag^2).. $+5^{Cal},8$
Avec le paratartrate de soude (pour Ag^2)........... $+5^{Cal},6$

Dans les deux derniers cas la réaction est immédiate.

Ainsi, dans tous les cas, la chaleur de formation du paratartrate insoluble surpasse notablement celle de tous les autres sels isomères : précisément comme nous l'avons

[1] Ces nombres se rapportent à un paratartrate renfermant 1 atome ou 2 équivalents (40^{gr}) de calcium ; mais ils devraient être doublés, pour répondre à la véritable molécule des paratartrates et de l'acide paratartrique.

observé, M. Jungfleisch et moi ([1]), pour l'acide paratartrique solide, formé avec dégagement de chaleur : $+4^{Cal},41$, en partant d'une molécule de chacun des acides droit et gauche solides ([2]).

CHALEUR DE COMBINAISON DU FLUOR AVEC L'HYDROGÈNE;

Par MM. BERTHELOT et MOISSAN.

La chaleur de combinaison du fluor avec l'hydrogène est l'une des données fondamentales de la Chimie ; elle permet de déduire des valeurs actuellement connues la chaleur de formation des autres composés fluorés. Nous avons réussi à la mesurer, en surmontant de très grandes difficultés expérimentales. Donnons d'abord le chiffre obtenu dans ces expériences :

$$\text{H} + \text{F gaz} = \text{HF gaz} \dots\dots\dots\dots \quad +38^{Cal},6$$
$$\text{H} + \text{F eau} = \text{HF dissous} \dots\dots \quad +50^{Cal},4$$

Voici la marche suivie dans cette étude :

Nous avons d'abord essayé de mesurer la chaleur dégagée lorsqu'on fait passer le fluor dans une solution d'iodure de potassium. En principe, l'iode devrait être déplacé, avec formation de fluorure métallique

$$\text{RI} + \text{F} = \text{RF} + \text{I},$$

comme il arrive avec le chlore et avec le brome. Il suffirait donc, semble-t-il, de déterminer l'iode mis en liberté, par les procédés connus, pour pouvoir en conclure le poids du fluor absorbé; la chaleur correspondante étant mesurée dans le calorimètre.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 151.

([2]) L'acide cristallisé renferme en plus une double molécule d'eau, dont la fixation accroît de $+1^{Cal},5 \times 2$ la chaleur dégagée au moment où il prend l'état solide.

Malheureusement la réaction se passe autrement. Non seulement elle a fourni des résultats très irréguliers pour la chaleur dégagée par un même poids de fluor, évalué d'après ce procédé de dosage. Mais le contrôle suivant a montré l'inexactitude de l'hypothèse. En effet, la réaction étant accomplie, nous avons versé dans le calorimètre une solution titrée d'acide sulfureux, jusqu'à disparition de l'iode libre, en mesurant la chaleur dégagée pendant la réaction : cette quantité, d'après les expériences de l'un de nous [1], serait égale environ à $+10^{Cal},9$ pour 1 équivalent d'iode transformé, par l'acide sulfureux, en acide iodhydrique. Or nous avons trouvé, après la réaction du fluor : $+22^{Cal},3$ et $+24^{Cal},1$.

Ceci suffit pour prouver qu'il ne s'était pas formé dans la première action de l'iode libre, mais quelque combinaison mal connue, une combinaison de fluor et d'iode par exemple, ou autre. En outre, diverses circonstances nous ont paru indiquer qu'au moment de la réaction du fluor, il se dégageait une certaine dose d'oxygène produit par la décomposition de l'eau. Nous avons donc renoncé à l'emploi de cette réaction.

L'action du fluor sur l'eau, dont il déplace immédiatement et à froid l'oxygène, ne donne pas de résultats meilleurs, parce qu'il se forme de l'ozone en grande quantité; ozone qui se dégage à l'état gazeux, et qui absorbe, dans sa formation, une portion de la chaleur qui devrait être dégagée par la mise à nu de l'oxygène ordinaire.

Après divers tâtonnements, le seul procédé qui nous ait paru satisfaisant a consisté à faire absorber le fluor par une solution titrée de sulfite de potasse, renfermant un excès d'alcali. Dans ces conditions, il se forme du sulfate de potasse et du fluorure de potassium.

Pour estimer la dose de fluor absorbé, après l'expé-

---

(1) Ce Recueil, 5e série, t. XIII, p. 17.

rience, on acidule la liqueur par l'acide chlorhydrique et l'on titre l'acide sulfureux par l'iode : la perte de titre est proportionnelle au poids du fluor, et nous avons vérifié qu'il en était sensiblement de même de la chaleur dégagée.

Nous aurions désiré contrôler les résultats obtenus par une autre méthode ; mais nous n'avons pas trouvé, jusqu'ici, le temps d'y revenir dans des conditions satisfaisantes, ce qui nous a décidés à publier nos résultats, à titre de premières déterminations.

La mesure calorimétrique n'offre aucune difficulté. Elle a eu lieu sur 400^{cc} d'une liqueur aqueuse, contenant $7^{gr},136$ d'acide sulfureux au litre et une dose de potasse double de celle qui répondrait à la neutralisation chimique de cet acide, formant un sel neutre. Le tout était renfermé dans un calorimètre de platine, où l'on faisait arriver le fluor, à l'aide d'un tube de platine. Le thermomètre était lui-même contenu dans un petit étui de platine, rempli de mercure, afin de préserver le verre de l'instrument contre l'action corrosive de l'acide fluorhydrique (1).

Voici les données des expériences :

I. Poids du fluor absorbé : $0^{gr},0976$.

$\Delta t = 0°,778$, $M = 411,7$, $Q = 320^{cal},3$, A 18°.

D'où résulte pour $F = 19^{gr}$ . . . . $+ 62^{Cal},3$

II. Poids du fluor absorbé : $0^{gr},0901$.

$\Delta t = 0°,759$, $M = 411,7$, $Q = 308^{cal},3$, A 18°.

D'où résulte pour $F = 19^{gr}$ . . . . $+ 65^{Cal},6$

Moyenne des deux résultats . . $+ 64^{Cal},0$

(1) Ce Recueil, 5e série, t. III, p. 6.

Pour doser le fluor absorbé, on a acidulé la liqueur par l'acide chlorhydrique, puis on y a versé une solution titrée d'iode jusqu'à coloration, ainsi qu'il a été dit plus haut.

L'opération n'offre pas de difficulté.

Nous l'avons réalisée de façon à en tirer une vérification calorimétrique. Pour y parvenir, il a suffi d'exécuter ce dosage dans le calorimètre même. Si la liqueur n'avait contenu ni sulfate de potasse, ni acide sulfureux, ni acide chlorhydrique, on aurait dû obtenir $+10^{Cal},9$ dans cet essai. En fait, nous avons obtenu un peu plus, soit $+12^{Cal},0$; la différence est attribuable aux équilibres complexes entre le bisulfate, le sulfate neutre, le fluorure, le chlorure et les acides chlorhydrique, fluorhydrique, iodhydrique et sulfurique, qui prennent naissance simultanément au moment de l'expérience et se partagent la base ([1]). Le calcul exact de ces effets multiples est à peu près impraticable; mais leur somme, quelle qu'elle soit, n'est pas considérable et elle ne saurait modifier notablement le phénomène total. Le chiffre obtenu : +12,0 au lieu de +10,9, peut donc être regardé comme une vérification calorimétrique suffisante de la réaction fondamentale.

Ceci étant admis, on déduit des nombres précédents :

État initial.

$S + O^2 +$ eau $= SO^2$ étendu....	+	77,2
$2KHO$ étendu $+ SO^2$ étendu....	+	31,8
$H^2 + O = H^2O$	+	69,0
$2KHO$ étendue, pour mémoire..		»
	+	$178^{Cal},0$
Réaction.......	$\times 2 =$	128,0
	+	$306^{Cal},0$

([1]) *Essai de Méc. chim.*, t II, p. 639 et suiv.

État final.

$S + O^3 +$ eau	$+ 141,0$
$2KHO$ étendue $+ SO^3$ étendu...	$+ 31,6$
$2(H + F +$ eau$) = 2HF$ étendu.	$2x$
$2HF$ étendu $+ 2KHO$ étendue..	$+ 32,6$
	$+ 205,2 + 2x$

D'où résulte

$$x = + 50,4,$$

ce qui répond à

$$H + F + \text{eau} = HF \text{ dissous.}$$

En en retranchant la chaleur de dissolution du gaz fluorhydrique, mesurée par M. Guntz, on obtient, en définitive,

$$H \text{ gaz} + F \text{ gaz} = + 38^{Cal},6.$$

Ces nombres l'emportent sur les chaleurs de formation de toutes les autres combinaisons hydrogénées, telles que

L'eau gazeuse.	$\frac{1}{2}(H^2 + O) = \frac{1}{2}H^2O$ gaz : $+ 29^{Cal},5$; liq. : $+ 34^{Cal},5$
Le gaz chlorhydrique...	$H + Cl = HCl$: $+ 22^{Cal}$; acide étendu : $+ 39^{Cal},3$

Par là s'explique la supériorité chimique du fluor sur tous les autres corps simples :

Par exemple, la décomposition immédiate par cet élément de l'acide chlorhydrique et des chlorures, même dissous, avec mise en liberté de chlore ;

La décomposition immédiate de l'eau, avec production d'oxygène et même d'ozone ;

L'impossibilité de déplacer le fluor directement par le chlore ou par l'oxygène ;

Enfin ces nombres rendent compte des échecs éprouvés jusqu'ici par tous ceux qui avaient essayé d'isoler le fluor par des procédés de double décomposition.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXIII (6e SÉRIE).

Pages.

Recherches sur les conductibilités électriques des acides organiques et de leurs sels; par M. DANIEL BERTHELOT.. 5

Des modifications du sang suivant les conditions d'existence; par M. A. MÜNTZ.......... 115

Sur une méthode générale d'analyse des alcools du commerce; par M. ED. MOHLER.......... 121

Éthers monochloroacétoacétiques, cyanacétoacétiques α et γ. Synthèse des acides citrique et acétonedicarbonique; par MM. A. HALLER et A. HELD.......... 145

Étude de la chaleur de combustion de quelques acides et anhydrides organiques; par M. W. LOUGUININE.......... 179

Sur les chlorures et bromures doubles d'iridium et de phosphore; par M. G. GEISENHEIMER.......... 231

Combinaison des aldéhydes avec l'acide phosphoreux; par M. J. VILLE.......... 289

Sur l'atmosphère contenue dans les sols agricoles; par M. SCHLOESING fils.......... 362

Ondes stationnaires et direction de la vibration de la lumière polarisée; par M. OTTO WIENER.......... 387

Sur les peroxydes de cadmium; par M. B. KOURILOFF..... 429

Quelques figures d'appareils chimiques, syriaques et latins, au moyen âge; par M. BERTHELOT.......... 433

Sur la découverte de l'alcool; par M. BERTHELOT.......... 469

Sur l'histoire de la balance hydrostatique et de quelques autres appareils et procédés scientifiques; par M. BERTHELOT.......... 475

Pages.

Sur l'onde explosive, sur les données caractéristiques de la détonation et sa vitesse de propagation dans les corps solides et liquides, et spécialement dans le nitrate de méthyle; par M. Berthelot 485

Remarques sur les rapports qui existent entre les changements de volume, la stabilité et la quantité de chaleur dégagée dans les réactions chimiques; par M. Berthelot. 503

Sur les chaleurs de combustion et de formation des corps chlorés; par MM. Berthelot et Matignon 507

Recherches sur la série camphénique; par MM. Berthelot et Matignon 538

Sur quelques données calorimétriques; par M. Berthelot. 563

Chaleur de combinaison du fluor avec l'hydrogène; par MM. Berthelot et Moissan 570

Table des matières du Tome XXIII (6e série) 575

Planche. — Ondes stationnaires et direction de la vibration de la lumière polarisée.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XXIII (6e SÉRIE).

6801 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et Fils, quai des Grands-Augustins, 55